

# Organic devices and organic devices production method

**Patent number:** CN1620212 (A)

**Publication date:** 2005-05-25

**Inventor(s):** TOSHIO MATSUMOTO [JP]; AKIRA YOKOI [JP]; TAKESHI NAKADA [JP]; NORIFUMI KAWAMURA [JP]; JUNJI KIDO [JP] +

**Applicant(s):** JUNJI KIDO [JP] +

**Classification:**






- international: C09K11/06; H01L29/80; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/10; H01L51/30; H01L51/40; H01L51/42; H01L51/50; H01L51/52; H05B33/10; C09K11/06; H01L29/66; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/42; H01L51/50; H05B33/10; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/20

- european: H01L51/00M12D; H01L51/42F; H01L51/50G; H01L51/50J; H01L51/50J2; H01L51/52D10

**Application number:** CN20041088649 20041110

**Priority number(s):** JP20030380338 20031110; JP20040294120 20041006

**Also published as:**

 CN100527458 (C)  
 EP1530245 (A2)  
 EP1530245 (A3)  
 US2005098207 (A1)  
 KR100880878 (B1)

more >>

Abstract not available for CN 1620212 (A)

Abstract of correspondent: EP 1530245 (A2)

An organic device has a hole current-electron current conversion layer which comprises a laminate of an electron transportation section and a hole transportation section. The electron transportation section includes a charge transfer complex formed upon an oxidation-reduction reaction between a reduced low work function metal and an electron-accepting organic compound, the reduced metal being produced upon an in-situ thermal reduction reaction caused upon contact, through lamination or mixing by codeposition, of an organic metal complex compound or an inorganic compound containing at least one metal ion selected from ions of low work function metals having a work function of not more than 4.0 eV, and a thermally reducible metal capable of reducing a metal ion contained in the organic metal complex compound or the inorganic compound in vacuum to the corresponding metal state,; and the electron transportation section having the electron-accepting organic compound in the state of radical anions. The hole transportation section includes an organic compound having an ionization potential of less than 5.7 eV and an electron-donating property and an inorganic or organic substance capable of forming a charge transfer complex upon its oxidation-reduction reaction with the organic compound, the organic compound and the inorganic or organic substance being contacted through lamination or mixing, and the electron-donating organic compound is in the state of radical cations.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410088649.X

H05B 33/20

H05B 33/14

H05B 33/12

H05B 33/10

C09K 11/06

[43] 公开日 2005 年 5 月 25 日

[11] 公开号 CN 1620212A

[22] 申请日 2004. 11. 10

[21] 申请号 200410088649.X

[30] 优先权

[32] 2003. 11. 10 [33] JP [31] 2003 - 380338

[32] 2004. 10. 6 [33] JP [31] 2004 - 294120

[71] 申请人 城户淳二

地址 日本山形县

共同申请人 爱美思公司

[72] 发明人 松本敏男 横井启 仲田壮志

川村宪忠 城户淳二

[74] 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司

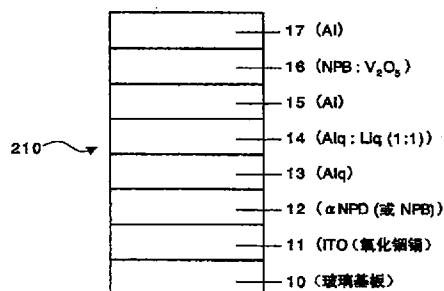
代理人 徐金国 陈 红

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 26 页

[54] 发明名称 有机器件及有机器件制造方法

[57] 摘要

一种有机器件，具有包括电子传输部分和空穴传输部分的堆迭的一空穴电流 - 电子电流转换层。电子传输部分包括由还原低功函金属与受电子有机化合物发生氧化 - 还原反应形成的电荷传输络合物，所述还原金属是由包含至少一种低功函金属离子的有机金属络合物或无机化合物与能够将该有机金属络合物或无机化合物中金属离子在真空中还原为相应金属状态的热还原金属，通过接触引起的热还原反应产生的，以及该受电子化合物处于游离阴离子状态。空穴传输部分包括具有供电子特性的有机化合物和能够与所述有机化合物发生氧化反应形成电荷传输络合物的无机物或有机物，所述有机化合物和无机物或有机物相接触，以及供电子有机化合物处于游离阳离子状态。



ISSN 1008-4274

1. 一种有机器件，其具有含有电子传输部分和空穴传输部分的堆迭的空穴电流-电子电流转换层，其中：

- 5        所述电子传输部分包括由在还原低功函金属和受电子有机化合物之间的氧化-还原反应中形成的电荷传输络合物，所述还原金属是由原位热还原反应中产生的，其中所述原位热还原反应是由包含至少一种选自功函不高于 4.0eV 的低功函金属离子的有机金属络合物或者无机化合物与能够将包含在所述有机金属络合物或者无机化合物中的金属离子在真空中还原成相应金属状态的热还原金属通过堆迭接触或者通过共沉积混合接触引起的，并且所述电子传输部分具有处于游离阴离子状态的所述接受电子有机化合物；和
- 10

所述空穴传输部分包括电离能小于 5.7eV 并具有供电子特性的有机化合物和能够与所述有机化合物发生氧化还原反应产生电荷传输络合物的无机物或者有机物，所述有机化合物和所述无机物或者所述有机物通过堆迭或者混合而接触，以及提供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

15

2. 一种有机器件，其具有含有电子传输部分和空穴传输部分的堆迭的空穴电流-电子电流转换层，其中：

- 所述电子传输部分包括具有选自功函不大于 4.0eV 的低功函金属离子的至少一种金属离子的有机金属络合物或者无机化合物和能够将包含在所述有机金属络合物或无机化合物中的金属离子在真空中还原到相应金属状态的热还原金属，并且所述热还原金属通过堆迭或者通过共沉积混合与所述有机金属络合物或者无机化合物相互接触；
- 20

其中电荷传输络合物是由还原低功函金属和受电子有机化合物之间的氧化-还原反应形成的，所述还原金属是由所述的接触而引起的原位热还原反应所产生的，以及受电子有机化合物处于游离阴离子状态；和

25

所述空穴传输部分包括具有电离能小于 5.7eV 和供电子特性的有机化合物和能够与所述有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的无机物或者有机物，所述有机化合物和所述无机物或者有机物通过堆迭或者混合相接触，以及所述提供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

- 30        3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机器件，其特征在于，所述有机金属络

合物或者所述无机化合物和所述接受电子有机化合物通过堆迭或者混合相互接触。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机器件, 其特征在于, 在所述有机金属络合物与金属离子相配位或者相结合的有机部分可以作为所述受电子有机化合物。

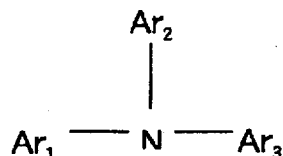
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机器件, 其特征在于, 所述有机金属络合物和所述受电子有机化合物是相同的。

6. 根据权利要求 1 所述的有机器件, 其特征在于, 所述热还原金属包括至少选自包括铝、镉、硅、钛和钨中的一种。

7. 根据权利要求 2 所述的有机器件, 其特征在于, 所述热还原金属包括至少选自包括镁、钙、锶和钡的碱土金属中的一种, 以及

其中, 包括在所述有机金属络合物或者所述无机化合物中的功函不大于 4.0eV 的低功函金属的所述离子是碱金属离子。

8. 根据权利要求 1 所述的有机器件, 其特征在于, 所述供电子有机化合物可以是芳基胺化合物, 其通式 (I) 为:



其中  $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  和  $\text{Ar}_3$  分别代表可独立取代的芳烃基。

9. 根据权利要求 1 所述的有机器件, 其特征在于, 所述供电子有机化合物是颜料型有机化合物。

10. 根据权利要求 9 所述的有机器件, 其特征在于, 所述供电子有机化合物是卟啉化合物或者其衍生物。

11. 根据权利要求 9 所述的有机器件, 其特征在于, 所述供电子有机化合物是喹吖酮化合物或者其衍生物。

12. 根据权利要求 9 所述的有机器件, 其特征在于, 所述供电子有机化合物是阴丹士林化合物或者其衍生物。

13. 根据权利要求 8 所述的有机器件, 其特征在于, 所述供电子有机化合物是具有玻璃化温度不低于 90°C 的芳基胺化合物。

14. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述无机物是金属氧化物。

15. 根据权利要求1或2所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述无机物是金属卤化物。

16. 根据权利要求14所述的有机器件, 其特征在于, 所述金属氧化物是五氧化二钒或者七氧化二铼或者三氧化钼或者三氧化钨。

17. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物包括至少一氟原子作为替代物。

18. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物包括至少一氟基作为替代物。

19. 根据权利要求17或者18所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物同时包括至少一氟原子和一氟基作为替代物。

20. 根据权利要求19所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物包括四氟-(四氟基喹啉并二甲烷)。

21. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物包括至少一硼原子。

22. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物同时包括至少一氟原子和一硼原子。

23. 根据权利要求22所述的有机器件, 其特征在于, 能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的所述有机物包括三- $\beta$ -(五氟萘基)硼。

24. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 所述有机器件包括有机电致发光器件。

25. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 所述有机器件包括有机太阳能电池。

26. 根据权利要求1所述的有机器件, 其特征在于, 所述有机器件包括有机场效应晶体管结构。

5      27. 一种有机电致发光器件, 包括权利要求1所述的有机器件。

28. 一种有机太阳能电池, 包括权利要求1所述的有机器件。

29. 一种有机电场效应晶体管结构, 包括权利要求1有机器件。

30. 一种有机器件的制造方法, 包括以下步骤:

10      有机金属络合物或者无机物和热还原金属通过堆迭接触或者用共沉积混合接触, 发生原位热还原反应, 其中所述有机金属络合物或者无机化合物包括选自功函不高于 4.0eV 的低功函金属离子的至少一种金属离子, 所述热还原金属能够在真空中将包含在有机金属络合物或者无机物中的金属离子还原到相应的金属状态;

15      使原位热还原反应产生的低功函还原金属和受电子有机化合物发生氧化还原反应, 以形成电荷传输络合物, 从而形成电子传输, 其中受电子有机化合物处于游离阴离子状态; 以及

20      通过堆迭或者共沉积混合, 使有机化合物和无机物或者有机物相接触, 以形成空穴传输部分, 其中所述有机化合物具有小于 5.7eV 的电离能及供电子特性, 所述无机物或者有机物能够与所述供电子有机化合物发生氧化还原反应形成所述电荷传输络合物, 以及所述供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

## 有机器件及有机器件制造方法

## 5 技术领域

本发明涉及一种使用有机电荷传输化合物的有机器件或者元件，例如包括：有机电致发光器件（以下简称为“有机 EL 器件”）、有机太阳能电池、诸如有机场效应管（FET）器件的有机半导体器件等等，以及所述有机器件的制造工序。

10

## 背景技术

近来，有机半导体和有机导电材料得到了积极研究，具体说，使用有机半导体的发光有机 EL 器件取得了显著进展。

Tang 等人成功地获得了一种有机 EL 器件，在该有机 EL 器件中采用具有不同载流子传输层特性的有机化合物的层状结构，而且使分别来自阳极和阴极的电子和电荷的平衡注入时，以及夹在阴极和阳极之间的有机层的厚度控制在不超过 2000Å 时，在施加电压不超过 10V 下，该有机 EL 器件即可具有诸如 1,000cd/m<sup>2</sup> 的亮度和 1% 的外部量子效率的足够实际应用的高亮度和高效率（参见 Tang 等人 应用物理快报，51, 913（1987）；日本专利申请早期公开 Nos.59-194393、63-264692 和 2-15595；和美国专利 Nos. 4,539,507、4,769,292 和 4,885,211）。

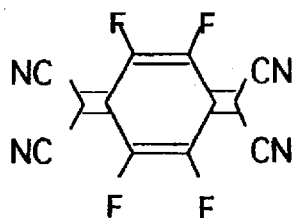
而且，Tang 等人已经通过堆迭具有不同载流子传输特性（铜酞菁（phthalocyanine，简称 CuPc）作有机空穴传输化合物和花四羧酸二苯并咪唑（Perylene tetra-carboxylic-acid dibenzimidazole，简称 PV）作有机电子传输化合物）的有机化合物，使太阳能电池的功率转换效率能够达到约为 1%（参见，Tang 等人，应用物理快报 48, 183（1986））。

最近，为了得到更高效率的有机器件，在如下的技术论文和专利文献中，已经提出了各种基于将多个上述层状部分（在现有技术中，夹在电极之间的部分）进行堆迭和根据电路进行串联的这种结构的想法。（参见，应用物理快报 30 80, 1667（2002）；化学快报，pp.327-330（1990）；日本专利申请提前公开

No.11-329748；美国专利 No.6,337,492；和日本专利申请提前公开 Nos.2003-45676和2003-264085）。

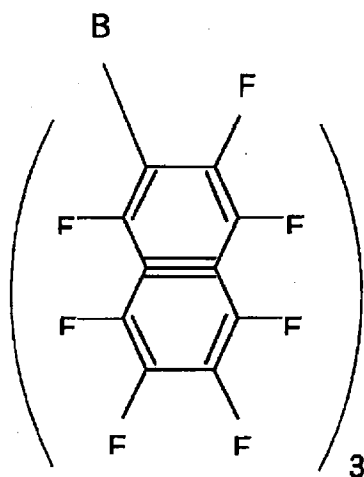
特别是，在日本专利申请提前公开 No.2003-272860 中，本发明的发明人已经公开一种通过使用具有电阻率（特定电阻）不小于  $10^2 \Omega \text{cm}$  的电绝缘电荷产生层，以电路的方式将两个或更多有机发光单元 EL 串联连接的方法。本发明的发明人将所得到的器件命名为有机多光子发射（Multi-Photon Emission, 简称为 MPE）EL 器件，并且在许多会议、展览等中公开和展示，而且得到很高的评价。参见，应用物理等协会，49<sup>th</sup> 学术会议，预印本 27p-YL-3, p.1308；应用物理协会，63<sup>rd</sup> 学术会议，预印本 27a-ZL-12, p.1165；EL2002 论文集（发射器件和照明科技国际会议），p.539；IDMC'03 论文集（国际显示制造会议），Fr-21-01, p.413；SID03 DIGEST, Vol. XXXIV, BOOKII, p.979；平板显示生产技术展览会（Production Technology Exhibition of Flat Panel Display），13 届研讨会，D-4（2003）；和 IMES 有限公司的白光发射器，展览和展示材料，快报（Nov. 15, 2002）LCD/PDP 国际 2002）。在下文中，有机 MEG（多光子发射）EL 器件简称作“MPE”器件。

电荷产生层具有与通过顺序堆迭不同种类的电荷注入层（用于电子注入和空穴注入）所得到的结构相似的结构，上述的电荷注入层通常设置在与电极（阳极和阴极）相邻，并且是由本发明的发明人发明并提出的。即，电荷产生层是通过顺序堆迭含有机受电子（电子传输）化合物中的游离阴离子分子的层和含有有机供电子（空穴传输）化合物的游离阳离子分子的层，其中的游离阴离子是由受电子化合物与诸如碱金属的还原剂发生还原反应而产生的，例如，这些被公开在日本专利申请提前公开 Nos.10-270171（美国专利 No.6,013,384）和 2001-102175（美国专利 No. 6,589,673）中；游离阳离子是由供电子化合物与氧化剂发生氧化反应产生的，其中的氧化剂可以是诸如  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{WO}_3$ 、由下述结构式表示的  $\text{F}_4\text{-TCNO}$ ：





或者由下述结构式表示的 PNB:



例如，这些被公开在日本专利申请提前公开 Nos. 11-251067（美国专利 No. 6,589,673）、2003-272860 和 2003-358402，及专利申请号 No. 2004-202266 的说明书中的。参考文献：K.L.T. Dao 和 J. Kido, Photopoly. sci. Technol., 15, 261 (2002)（参考文献：IDW'04 Advance Program, p.60, OLED2-4, 用于串列白色有机发光二极管(WOLEDs)的新型 Mg:Alq<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> 连接层, C.-C. Chang, S.-W. Hwang, H.-H. Chen, C.H. Chen, J.-F. Chen (2004)）。

已经证明：在传统有机 EL 器件中，当通常夹在阳极和阴极之间的部分即发光单元，通过上述的电荷产生层被堆迭时，由于电子和空穴在电压的作用下，可以从电荷产生层分别向阴极和阳极的方向运动，并且在多个发光单元复合，从而在多个发光单元中产生光子，所以每单位电流密度的发光强度（即量子效率或电流效率，记作 (cd/A)）增加到约为 (n+1) 倍（n 为电荷产生层的数目）。

在这种情况下，由于驱动电压同样增加约 (n+1) 倍，从理论上说，功率转换效率实质上不能得到提高或改变。

然而，令人高兴的是更精确和更详细研究当有机 MPE EL 器件在优化条件下生成时，即使在功率转换效率方面也可以得到相应提高效果。这里，众所周知，有机半导体的流动性（记作 (cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·S<sup>-1</sup>)）在不同的顺序上，比无机半导体的流动性低很多，从而必须向 EL 器件施加“附加电压”以得到所需的

电流电平。这里所用的术语“附加电压”是指，除 2V 器件电压之外，为了获得在每单位时间发射所需大量光子所必须的电流密度而额外需要的电压，例如，必须至少发射 2eV 光子，在这种情况下，可以用下述公式表示：（附加电压）=（驱动电压—2V）。因此，如图 24 中所示，对于亮度只与电流密度成比例的有机 EL 器件，在高亮度区域的功率转换效率比低亮度区域的功率转换效率相对要低。

然而，在相同亮度条件下，比较 MPE EL 器件和传统 EL 器件，MPE 器件表现出约为  $1/(n+1)$  的所需要的电流密度，其中  $n$  是电荷产生层的数目，从而每个发光单元消耗的电势（电压）比传统 EL 器件所消耗的电势（电压）相对要低。因此，实际上电能消耗的总量相对要低，即，在 MPE 器件中，功率转换效率得到提高。图 24 为仿真测试的结果，在仿真测试中，通过不同数量的电荷产生层堆迭传统有机 EL 器件的发光单元，使得 EL 器件具有 2 个单元（ $n=1$ ）、5 个单元（ $n=4$ ）或者 10 个单元（ $n=9$ ），并且测试每个器件的功率转换效率（lm/W）作为亮度的函数以确定功率转换效率随亮度的改变怎样变化。注意，图 24 是在电流效率（cd/A）准确增加到（ $n+1$ ）倍，而且在施加相同电流密度（不是相同亮度）时驱动电压同时准确增加到（ $n+1$ ）倍的前提下的仿真结果，其中  $n$  是电荷产生层的数目。图 24 中，1 个单元（ $n=0$ ）绘制的线表示传统有机 EL 器件而且其数据是从实际制造的 EL 器件获取的。

表现出象图 24 中绘制的一条线一样的优良性能的 MPE 器件是不能轻易实现的。例如，当“（ $n+1$ ）个堆迭 MPE 器件”达到电流密度所需的电压比相应传统器件（ $n=0$ ）所需电压的（ $n+1$ ）倍相对要大，即不希望的情况，当电荷产生层插在发光单元之间时，每次需要“额外电压（ $\Delta V$ ）”，最好随着发光单元堆迭层数目的增加，MPE 器件的功率转换效率变低。

图 25 和图 26 分别是具有两个发光单元的有机 MPE EL 器件的能带图。不希望的“额外电压（ $\Delta V$ ）”是在电荷产生层部分中产生的。毫无疑问，若准确描述的话，在电压的作用下，在有机 EL 器件中产生（注入）空穴意味着从供电子分子（空穴传输分子）的最高占有分子轨道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）提取（withdrawal）电子，即，形成空穴传输分子的游离阳离子状态，相反，在有机 EL 器件中，产生（注入）电子意味着电子注入到受电子分子（电子传输分子）的最低非占用分子轨道（Lowest Unoccupied

Molecular Orbital, LUMO), 即, 形成电子传输分子的游离阴离子状态。

因此, 在 MPE 器件中, 电荷产生层的作用存在于在电压的作用下, 从在一发光单元的、出现在电荷产生层靠近阴极侧的空穴传输分子的 HOMO 中提取电子并且将电子(从 HOMO 中提取的)注入到在另一发光单元、出现在电  
5 荷产生层靠近阳极侧的电子传输分子的 LUMO 中。

即, “额外电压( $\Delta V$ )”是指在电子从电荷产生层(其中空穴电流转换成电子电流)中的 HOMO 向 LUMO 跃迁中的“能量势垒”。在这方面, 电子从 HOMO 到 LUMO 的跃迁是指空穴电流到电子电流的转换。

因此, 如图26所示, 通过将空穴-电子转换层(hole-electron conversion layer)  
10 内电子跃迁的能量势垒实际减小到零, 使得“额外电压( $\Delta V$ )”实际上接近零, 从而得到上述性能优良的MPE器件。

作为研发结果, 本发明的发明人已经发现可以通过将能量势垒实际减小到零, 来实现理想的“空穴电流-电子电流转换”。具体说, 已经发现: 如果将一通过热还原反应产生的含有受电子有机化合物的游离阴离子分子的热还原  
15 反应发生层, 和通过氧化反应产生的含有提供电子有机化合物的游离阳离子分子的另一层, 以那种次序堆迭的话, HOMO 能级中的空穴电流转换成 LUMO 能级中的电子电流而不存在能量势垒。其中所述热还原反应发生层所依据的方法详细描述在日本专利申请提前公开 No.11-233262 和日本专利申请提前公开 No.2000-182774 (美国专利 No. 6,396,209, 美国专利申请 20030072967,  
20 EP0936844B1, EP1011155B1 以及 J. Endo, T. Matsumoto and J. Kido, Jpn. J. 应用物理快报, Vol. 41(2002) pp.L800-L803), 所述氧化反应所依据的方法详细描述在日本专利申请提前公开 Nos. 11-251067 (美国专利 No.6,423,429)、  
2001-244079 和 2003-272860(参见, Endo et al., Jpn. J. Appln. Phys., Vol. 41(2002) L358, 日本聚合物协会第 47 届会议, 预印本, Vol. 47, No. 9, p.1940 (1998)  
25 和 Leo et al., 应用物理快报, Vol. 78, No. 4, 2001)。

然而, 本发明的发明人还公开了使用其他方法来产生受电子有机化合物的游离阴离子分子的情况, 所述的方法详细描述在日本专利申请提前公开 Nos. 10-270171 (美国专利 No. 6,013,384) 和 2001-102175 (美国专利 No. 6,589,673) 以及 J. Kido and T. Mtsumoto, 应用物理快报, 73, p.2866 (1998), 即, 游离阴  
30 离子分子是通过诸如碱金属的电子施主(还原掺杂剂)直接掺杂产生的, 问题

是会随之产生诸如在电子施主（还原剂）和受电子者（氧化剂）之间、在受电子有机化合物和氧化剂之间、及在供电子分子（空穴传输分子）和电子施主（还原剂）之间意外的反应，从而使电子很难跃迁。

事实上，通过对 MPE 器件的研究和实验，发明人发现：如果上述技术（即，  
5 直接掺杂）用于产生游离阴离子状态，那么“额外电压（ $\Delta V$ ）”不能接近零。  
（即，在一电流密度下，驱动电压超过相应传统器件（即  $n=0$ ）电压的  $(n+1)$   
倍，其中  $(n+1)$  是 MPE 器件中的发光单元的数目。）

特别注意的是在电流密度高或者亮度高的区域中，驱动电压的增长趋势，  
即，“额外电压（ $\Delta V$ ）”依赖于电流密度。在由本发明人提出的日本专利申  
10 请提前公开 Nos. 2003-45676 和 2003-272860 中公开了具有该不希望状态的  
MPE 器件的例子。

### 发明内容

本发明通过在不同的有机器件中使用空穴电流-电子电流转换层（该空穴-  
15 电子转换层包括顺序堆迭的两层，即，一层用作电子传输部分，另一层用作空  
穴传输部分），及其具有特定优点解决了现有技术的有机器件的上述问题，例  
如，不仅在有机 MPE 器件中用于电荷产生层，而且在前后连接的有机太阳能  
电池中用于连接层（为了以串联连接两个或更多传统单个太阳能电池结构），  
而且在各种有机器件电极的形成中用于缓冲层。

20 令人满意的是：按照本发明的有机器件包括一空穴电流-电子电流转换层  
（空穴-电子转换层），其由以下各层堆迭或层迭而制成：

（1）电子传输部分（热还原反应发生层），以产生受电子有机化合物的  
游离阴离子状态。在该电子传输部分中，可以是有机物也可以是无机物，并且  
包含选自功函不高于 4.0eV 的低功函金属离子的至少一种金属离子（其典型例  
25 子包括碱金属离子、碱土金属离子、稀土金属离子和某些过渡金属离子）的化  
合物和在真空条件下，例如，常压真空蒸镀室，诸如铝等能够将所述在上述化  
合物中的金属离子还原到相应金属状态的热还原金属通过堆迭（通过真空蒸  
镀）或通过共沉积混合而接触并发生反应，以生成还原生成物（即，低功函金  
属），接着在还原生成物（即低功函金属）和出现在还原生成物附近的受电子  
30 有机化合之间发生的氧化-还原反应（其于提供电子和接受电子）的作用下，

产生电荷传输络合物，从而使受电子化合物处于游离阴离子状态；以及

(2) 空穴传输部分，其中 (a) 电离能小于 5.7eV 并具有提供电子特性，即空穴传输特性的有机化合物；和 (b) 在氧化-还原反应（基于提供电子和接受电子）的作用下，能够形成电荷传输络合物的有机物或无机物，其与所述有机化合物通过堆迭或者混合相接触，从而使提供电子有机化合物 (a) 处于游离阳离子状态。在该有机器件中，空穴-电子转换层使用或者采用的方法并不限于特定的一种方法。

根据本发明的一方面，本发明提供了一种具有空穴电流-电子电流转换层的有机器件，包括电子传输部分和空穴传输部分的堆迭 (laminate)。电子传输部分包括在还原低功函金属和受电子有机化合物之间的氧化还原反应形成的电荷传输络合物，所述还原金属是通过包含至少选自功函不大于 4.0eV 的低功函金属离子的一种金属离子的有机金属络合物或者无机化合物和能够将包含在有机金属络合物或无机化合物中的金属离子在真空中还原到相应金属状态的热还原金属的堆迭接触或者通过共沉积混合接触而引起的原位热还原反应产生的，而且电子传输部分中的受电子有机化合物处于游离阴离子状态。空穴传输部分包括具有电离能小于 5.7eV 和供电子特性的有机化合物和能够与该有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的无机物或者有机物，有机化合物和无机物或者有机物通过堆迭或者混合相接触，并且供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

根据本发明的另一方面，本发明提供一种具有空穴电流-电子电流转换层的有机器件，包括：电子传输部分和空穴传输部分的堆迭。电子传输部分包括至少包含选自功函不大于 4.0eV 的低功函金属离子的一种金属离子的有机金属络合物或者无机化合物，和能够在真空中通过堆迭或者通过共沉积混合与有机金属化合物或无机化合物相接触，将包含在有机金属络合物或者无机化合物中的金属离子，还原到相应金属状态的热还原金属。还原低功函金属和受电子有机化合物之间的氧化-还原反应形成电荷传输络合物，通过接触引起的原位热还原反应产生还原金属，而且受电子有机化合物处于游离阴离子状态。空穴传输部分包括具有小于 5.7eV 电离能和供电子特性的有机化合物，和能够通过堆迭或者混合与有机化合物相接触而引起的氧化还原反应形成电荷传输络合物的无机物或者有机物，以及供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

优选地,有机金属络合物或者无机化合物和受电子有机化合物通过堆迭或者混合相接触。

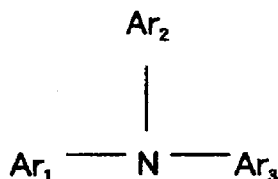
在有机金属络合物与金属离子相配位 (coordinated) 或者相结合 (bonded) 的有机部分可以作为受电子有机化合物。

- 5 优选地,有机金属络合物和受电子有机化合物是相同的。

优选地,热还原金属包括至少选自包括铝、镉、硅、钛和钨中的一种。

优选地,热还原金属包括至少选自包括镁、钙、锶和钡的碱土金属中的一种,以及包括在有机金属络合物或者无机化合物中的功函不大于 4.0eV 的低功函金属离子是碱金属离子。

- 10 优选地,供电子有机化合物是芳基胺化合物,其通式为:



其中 Ar1、Ar2 和 Ar3 分别代表可独立取代的芳烃基。

优选地,供电子有机化合物是颜料型有机化合物。

优选地,供电子有机化合物是卟啉化合物或者其衍生物。

- 15 优选地,供电子有机化合物是喹吖酮化合物或者其衍生物。

优选地,供电子有机化合物是阴丹士林化合物或者其衍生物。

优选地,供电子有机化合物是具有玻璃化温度不低于 90°C 的芳基胺化合物或者其衍生物。

- 20 优选地,能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的无机物是金属氧化物。

优选地,能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的无机物是金属卤化物。

金属氧化物优选地是五氧化二钒、七氧化二铈、三氧化钼或者三氧化钨。

- 25 优选地,能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物至少包括一氟原子作为替代物。

优选地,能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物至少包括一氟基作为替代物。

优选地, 能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物至少同时包括一氟原子和一氰基作为替代物。

5 优选地, 能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物包括四氟-四氰基喹啉并二甲烷 (tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane)。

优选地, 能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物包括至少一硼原子。

优选地, 能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物至少同时包括一氟原子和一硼原子。

10 优选地, 能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的有机物至少包括三- $\beta$ -(五氟萘基) 硼 (tris- $\beta$ -(pentafluoronaphthyl)borane)。

有机器件包括有机电致发光器件。

有机器件包括有机太阳能电池。

有机器件包括有机场效应晶体管结构。

15 有机电致发光器件包括有机器件。

有机太阳能电池包括有机器件。

有机场效应晶体管结构包括有机器件。

根据本发明的另一方面, 一种有机器件的制造方法, 包括以下步骤:

20 有机金属络合物或者无机化合物和热还原金属通过堆迭接触或者用共沉积混合接触, 发生原位热还原反应, 其中所述有机金属络合物或者无机化合物至少包括选自功函不高于 4.0eV 的低功函金属离子的一种金属离子, 所述热还原金属能够在真空中将包含在有机金属络合物或者无机化合物中的金属离子还原到相应的金属状态;

25 使原位热还原反应产生的低功函还原金属和受电子有机化合物发生氧化还原反应以形成电荷传输络合物, 从而形成电子传输部分, 其中受电子有机化合物处于游离阴离子状态; 以及

30 通过堆迭或者共沉积混合, 使有机化合物和无机物或者有机物相接触, 以形成空穴传输部分, 其中所述有机化合物具有小于 5.7eV 的电离能和供电子特性, 无机物或者有机物能够与供电子有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物, 供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

## 附图说明

- 图 1 所示为按照本发明例 1 的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
图 2 所示为按照本发明例 1 的有机 EL 器件工作的示意性截面图；  
图 3 所示为例 1 到 3、例 1 对比例和例 1 参考例的器件的电压 (V) - 电流  
5 密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 的关系曲线图；  
图 4 所示为按照例 1 对比例的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
图 5 所示为按照本发明例 2 的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
图 6 所示为按照本发明例 3 的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
图 7 所示为按照例 1 参考的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
10 图 8 所示为作为标准结构的本发明例 1 的有机 EL 器件随铝层厚  $x$  ( $\text{\AA}$ )  
变化的电压 (V) - 电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 的关系曲线图；  
图 9 所示为作为标准结构的本发明例 1 的有机 EL 器件随铝层厚  $x$  ( $\text{\AA}$ )  
变化的电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) 的关系曲线图；  
图 10 所示为按照本发明例 5 的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
15 图 11 所示为按照与本发明例 5 的有机 EL 器件的对比器件结构的示意性  
截面图；  
图 12 所示为按照与本发明例 5 的有机 EL 器件的另一对比器件结构的示  
意性截面图；  
图 13 所示为在吸光率测定中所用的测试器件结构的示意性截面图；  
20 图 14 所示为对比测试器件结构的示意性截面图；  
图 15 所示为本发明例 5 和对比器件的电场 ( $\text{V}/\text{cm}$ ) - 电流密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )  
的关系曲线图；  
图 16 所示为在吸光率测定中所用的器件与对比器件的波长 (nm) - 透光率  
(%) 的关系曲线图；  
25 图 17 所示为在吸光率测定中所用的器件与对比器件的波长 (nm) - 吸光率  
的关系曲线图；  
图 18 所示为按照本发明例 6 的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
图 19 所示为按照本发明例 7 的有机 EL 器件结构的示意性截面图；  
图 20 所示为按照本发明例 7 的有机 EL 器件另一结构的示意性截面图；  
30 图 21 所示为按照现有技术具有 FET 结构的有机 EL 器件结构的示意性截



面图；

图 22 所示为按照本发明例 9 具有 FET 结构的有机 EL 器件结构的示意性截面图；

图 23 所示为按照本发明例 9 具有 FET 结构的有机 EL 器件另一结构的示意性截面图；

图 24 所示为在 2 单元 ( $n=1$ )、5 单元 ( $n=4$ ) 或者 10 单元 ( $n=9$ ) 电荷产生层堆迭的传统有机 EL 器件结构的功率转换效率 ( $\text{lm/W}$ ) 随不同亮度变化的仿真测试结果图，其中  $n$  是采用的电荷产生层的数目；

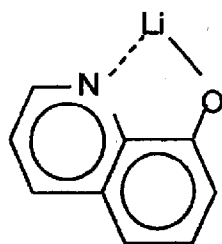
图 25 所示为在施加驱动电压为  $V_1+V_2+\Delta V$ ，并且忽略阴极和阳极间的势垒的情况下，具有两发光单元的有机 MPE EL 器件的能带图；以及

图 26 所示为在驱动电压为  $V_1+V_2$ ，并且忽略阴极和阳极间的势垒的情况下，具有两发光单元的有机 MPE EL 器件的能带图。

## 具体实施方式

### 15 第一实施例

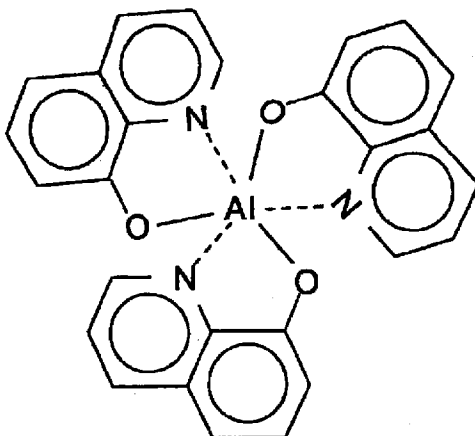
在本发明的第一实施例中，在形成电子传输部分（热还原反应发生层）中，可以用以下述结构式表示的 8-羟基喹啉锂络合物（lithium complex of (8-quinolinolato)，以下简称“Li<sub>q</sub>”）作为有机金属化合物，



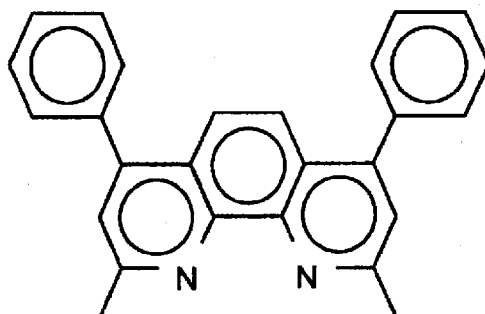
20

其具有功函不大于  $4.0\text{eV}$  的低功函金属（例如，碱金属）离子，典型的金属离子包括碱金属离子、碱土金属离子、稀土金属离子和某些过渡金属离子。

也可以用以下述结构式表示的三(8-羟基喹啉)铝络合物（aluminum complex of tris (8-quinolinolato)，以下简称“Al<sub>q</sub>”）：



或者,以下述结构式表示的浴铜灵 (bathocuproine, 以下简称“BCP”) :



作为受电子(传输电子)有机化合物。按照本发明的形成电子传输部分的合适方法,上述有机化合物在适当的时候通过共沉积法形成混合层,然后在混合层上真空蒸镀适当数量的铝(一种典型热还原金属)。在该真空蒸镀过程中,由于原位热还原反应的作用,铝将碱金属离子(例如, Liq 中的  $\text{Li}^+$ )还原,铝金属自然转换到其氧化状态,即铝金属转换成含有铝离子的化合物。在另一方面,在所述热还原中产生的 Li 金属随后与产生的 Li 金属邻近的受电子有机(传输电子)化合物(例如, Alq)发生氧化还原反应,从而形成诸如  $\{\text{Li}^+ \cdot \text{Alq}^-\}$  的电荷传输络合物。氧化还原反应是基于电子的提供和电子的接受,且可以用下述的方程表示:



产生的游离阴离子可以用作电子电流的载流子(内部电荷)。与纯有机化合物相比,由此形成的热还原反应发生层通常具有更高的透明度及低电阻率,即导电性增强的特征。尽管导电性增加可能被错误地解释为由于在层的制造工

序中加入诸如铝的金属而引起的。但是，应该注意，如上所述，热还原反应发生层中不存在铝金属原子，事实上只有离子状态（氧化状态）的铝存在。因此，高透明度是基于该机理产生的。此外，导电性的增强是由于形成了上述游离阴离子（如  $\text{Alq}^-$ ）（参见例 4 和例 5）。

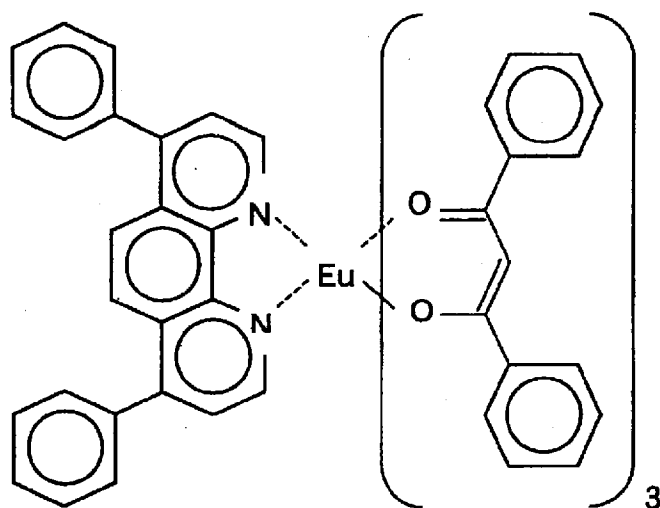
- 5        用作热还原金属的铝的数量优选地是刚好适合将含有碱金属离子的化合物中的离子还原成相应金属的数量。如果所用的铝的数量不足，那么就不可能产生充分的氧化还原反应，从而产生没有游离阴离子的受（传输）电子有机化合物。另一方面，如果使用过量铝，就会残留没有参加热还原反应的铝，即没有转换到氧化状态的铝。因为残留的铝会降低沉积层的透明度，从而不可能产生
- 10    期望的效果。这种现象将在后附的实施例 4 中解释。

### 第二实施例

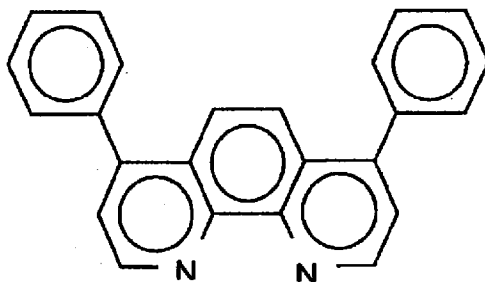
- 在本发明的第二实施例中，如同前面所述的第一实施例一样，具有碱金属离子的有机金属络合物，如  $\text{Liq}$ ，作为具有低功函金属（例如，碱金属）离子的有机金属化合物，受（传输）电子有机化合物，如  $\text{Alq}$ ，和热还原金属，如
- 15    铝，用于形成电子传输部分（热还原反应发生层）。这三种化合物同时沉积并且混合（三项共沉积），以形成与具有与第一实施例相似功能的电子传输部分。在共沉积过程中，当三种化合物的沉积率是合适的，并且得到精确控制，那么在有机器件中可能得到与在其中加入还原掺杂剂的电子传输层相比具有更高的透明度和更好（低）的电阻率的层。该加入还原掺杂剂的电子传输层被本申
- 20    请的发明人公开在日本专利申请提前公开 Nos.10-270171 和 2001-102175 中（参见实施例 5）。当然，由于所有的还原剂，尤其是碱金属，具有更高的活性，在大气中将会燃烧，实际上，本发明工序的优点是在器件的制造过程中小心处理该还原掺杂剂金属的工序可以省略。

### 第三实施例

- 25        在本发明的第三实施例中，用含有稀土金属离子的有机金属化合物形成电子传输部分（热还原反应层），例如，可以用下述结构式表示的三-(1,3-苯基-1,3-丙二酮根)单(红菲绕啉)铕络合物（europium complex of tris(1,3-phenyl-1,3-propanedionato) mono(bathophenanthroline)，以下简称“ $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{BPEHEN}$ ”）：



其中一个配合基是自身具有受（传输）电子特性的化合物，例如，可以用下述结构式表示的红菲绕啉（bathophenanthroline，以下简称“BPEHEN”）：

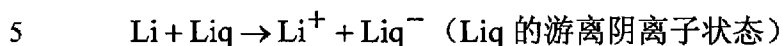


- 5 可以用于形成电子传输部分（热还原反应发生层）。化合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{BPEHEN}$  和热还原金属如铝可以同时沉积（二项共沉积）并混合，以形成具有与第一实施例和第二实施例相似功能的电子传输部分。在该共沉积工序中，在两种化合物的沉积率适当并且得到精确控制的情况下，有机器件可能得到与其中加入还原掺杂剂的电子传输层相比具有更高透明度和更好（低）电阻率的层，该加入还原掺杂剂的电子传输层被本申请的发明人公开在日本专利申请提前公开
- 10 Nos.10-270171 和 2001-102175。该功能是基于形成 BPEHEN<sup>-</sup>（游离阴离子）和 Eu 的氧化物（即，Eu<sup>+</sup>或者 Eu<sup>2+</sup>或者 Eu<sup>3+</sup>；Eu 阳离子的形成）。

#### 第四实施例

- 在本发明的第四实施例中，含有碱金属离子同时自身具有受（传输）电子特性的有机化合物，例如上述的 Liq，可以用于电子传输部分（热还原反应发生层）
- 15

的形成中。化合物 Liq 和热还原金属，例如铝，以合适的比例同时沉积并且混合（二项共沉积），以形成具有与第一到第三实施例相似功能的电子传输部分。在该共沉积工序中，可以假设残留没有与铝发生热还原反应的一些 Liq，并且它们能够通过如下所述的氧化还原反应，形成电荷传输络合物  $\{Li^+ \cdot Liq^-\}$ ：



当然，如果某种无机化合物具有上述低功函金属离子，例如碱金属离子或者稀土金属离子，那么可以用该无机化合物代替有机化合物。

在本发明的有机器件中，空穴传输部分是在第一到第四实施例中描述的电子传输部分相邻的位置形成。本发明的空穴传输层包括：具有小于 5.7eV 电离能及供电子特性、在传统有机 EL 器件中广泛用于空穴注入层和空穴传输层的有机化合物，和能够与该有机化合物发生氧化还原反应形成电荷传输络合物的无机物或者有机物。在空穴传输部分，有机化合物和无机物或有机物通过堆迭或者混合而接触，并且提供电子有机化合物处于游离阳离子状态。

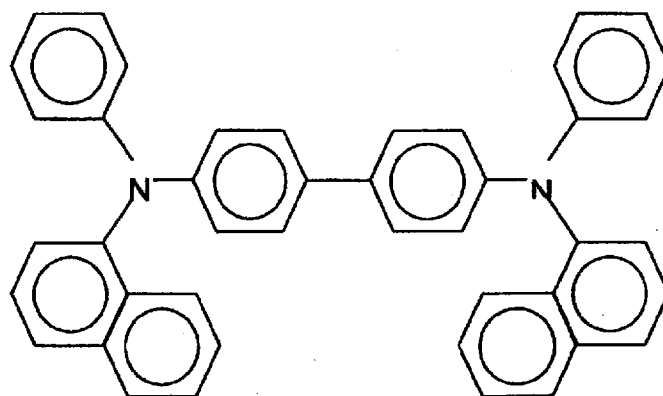
注意，在本发明中，使用通过商业购买 Vieetech Japan 公司的真空蒸镀装置将有机化合物、金属和空穴电流-电子电流转换层形成膜或者层。而且，使用了 ULVAC 公司的具有石英振荡器的厚度监控器“CRTM-8000”实现对真空蒸镀材料的沉积率和沉积层厚度的控制。可以用 Tencor 公司的针式步进测量仪测定层形成后实际层的厚度。可以用 KEITHLEY 公司的光源测量仪“2400”和 TOPCON 公司的亮度测量仪“BM-8”评估器件的特性。可以用 Perkinelmer 公司的“Lambda 19”测量吸收光谱。

参照下面的例子对本发明进行进一步的描述。但是本发明并不仅限于下述例子。

#### 例 1

本例子用于解释本发明的有机 EL 器件的一个例子，其中，本发明的有机 EL 器件中的空穴电流-电子传输转换层设置在于阴极相邻，因此，与阴极接触的层是空穴传输层。

如图 1 所示，在其上具有 ITO（氧化铟锡）的阳极 11 的玻璃基板 10 上用真空蒸镀法堆迭厚度约为 600Å 的可以用下述结构式表示的 4,4'-双[N-（2-萘基）-N-苯基氨基]联苯（以下简称“α-NPD”或者“NPB”）：



以形成空穴传输层 12，然后沉积厚度约 600Å 的 Alq 以形成发光层 13。

因此，上述的 Alq 和 Liq（含有低功函金属离子的化合物）以 1: 1 摩尔比率、约为 50Å 的厚度共沉积形成层 14。随后，沉积必要的数量的用作热还原金属的铝，得到厚度约为 15Å 的层以形成层 15。此后， $\alpha$ -NPD 和五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 以 1: 1 的摩尔比沉积为厚度约为 100Å 的层，以形成层 16（空穴传输部分）。最后，沉积厚度约为 1,000 Å 的铝，以形成阴极电极 17。

产生的有机 EL 器件 210 的结构可以简化为如下：ITO/ $\alpha$ -NPD (600Å) /Alq (600Å) /Alq:Liq (1: 1) (50Å) /Al (15Å) / $V_2O_5$ :  $\alpha$ -NPD (1: 1) (100Å) /Al (图 1)。注意该简化符号系统在以下的描述中将用于器件的解释。

在有机 EL 器件 210 中，向作为阳极的 ITO 和作为阴极的 Al 之间施加直流 (DC) 电压，可以得到图 3 中所示的特性测量结果。参照图 3，标号 (O) 表示该产生的器件的电压 (V) - 电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 的关系曲线。而且，如图 2 所示的该产生的器件的工作示意图，层 14 和层 15 可以作为电子传输部分（热还原反应发生层）18。层 16 和层 18 可以作为空穴电流-电子电流转换层 19。

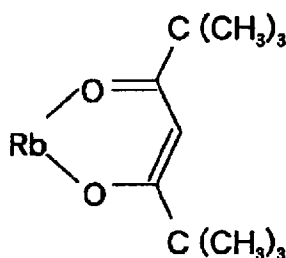
#### 例 1 对比例

为了对比，删除了在例 1 的器件中作为本发明的电子传输部分的热还原反应发生层 18，即，在例 1 中的层 14 中 Liq 被在图 4 中所示的层 104 中的金属 Li 取代的条件下，重复例 1 的过程。产生的有机 EL 器件 300 的结构可以表示为如下：ITO/ $\alpha$ -NPD (600Å) /Alq (600Å) /Alq:Li (1: 1) (50Å) / $V_2O_5$ :  $\alpha$ -NPD (1: 1) (100Å) /Al (图 4)。

器件 300 特征的测量结果在图 3 中用标号 (●) 绘制。

## 例 2

在例 1 中的层 14 的 Liq 被在图 5 中层 24 可以用下述结构式表示的单  
 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根) 铷络合物 (rubidium complex of mono  
 5 (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato), 以下简称 Rb (dpm)) 代替的条件下  
 重复例 1 的过程, 以形成具有如下结构的有机 EL 器件 220: ITO/ $\alpha$ -NPD(600Å)  
 /Alq (600Å) /Alq:Rb (dpm) (1: 1) (50Å) /Al (15Å) /V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  $\alpha$ -NPD (1:  
 1) (100Å) /Al (图 5)。器件 220 的特征测量结果在图 3 中用标号 (▼) 绘  
 制。



## 例 3

在例 1 中的层 14 的 Liq 被在图 6 中层 34 中的无机碱金属化合物: 氟化锂  
 (LiF) 代替的条件下重复例 1 的过程, 以形成具有如下结构的有机 EL 器件  
 230: ITO/ $\alpha$ -NPD (600Å) /Alq (600Å) /LiF (10Å) /Al (15Å) /V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  $\alpha$ -NPD  
 15 (1: 1) (100Å) /Al (图 6)。如图 6 所示, 在有机 EL 器件 230 中, 接受电  
 子化合物 Alq (层 13) 和碱金属化合物 LiF (层 34) 通过堆迭接触而不是混合  
 接触 (即共沉积)。有机 EL 器件 230 特征的测量结果在图 3 中用标号 ( $\Delta$ )  
 绘制。

例 1 参考例 (传统有机 EL 器件的例子)

20 在删除例 1 中层 14 到层 16 并用具有 Alq:Li (1:1) 的层 114 代替的条件  
 下, 重复例 1 的过程, 形成具有如下结构的有机 EL 器件 310: ITO/ $\alpha$ -NPD(600Å)  
 /Alq (600Å) /Alq:Li (1: 1) (50Å) /Al (图 7)。

器件 310 特征的测量结果在图 3 中用标号 (◆) 绘制。

25 将例 1 到例 3 与例 1 对比例和例 1 参考例相比较, 可以确定: 本发明的具  
 有空穴电流-电子电流转换层的有机 EL 器件具有可以与传统有机 EL 器件相比

拟的功能,并且可以在比传统有机 EL 器件的驱动电压相对低的驱动电压下工作。而且,可以确定:如果在空穴电流-电子电流转换层中有诸如碱金属的还原掺杂剂,那么在该转换层中可形成势垒,从而与本发明的上述例子相比,得到相同电流密度或者相同亮度所需要的电压要高。

#### 5 例 4

例 4 的目的是完成验证热还原金属作用和确定相同金属的最优沉积数量(或者相应的最优沉积厚度)的实验。在例 1 中产生的有机 EL 器件作为标准结构,以及改变热还原金属铝的沉积数量以确定由于沉积数量的改变而引起的特征变化。即,制造随 Al 层 15 的层度( $x\text{\AA}$ )而变化的有机 EL 器件,其具有如下结构的: ITO/ $\alpha$ -NPD (600 $\text{\AA}$ )/Alq (600 $\text{\AA}$ )/Alq:Liq (1: 1) (50 $\text{\AA}$ )/Al ( $x\text{\AA}$ )/ $\text{V}_2\text{O}_5$ :  $\alpha$ -NPD (1: 1) (100 $\text{\AA}$ )/Al。

结果绘制在图 8 和图 9 中,其中图 8 为电压(V)-电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )-亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )的特征曲线,图 9 为电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )-电流效率( $\text{cd}/\text{A}$ )的特征曲线。在绘制的结果中,标号( $\nabla$ )代表在有机 EL 器件中  $x=0\text{\AA}$  时(即,没有沉积铝)得到的实验结果,标号( $\blacklozenge$ )代表在  $x=3\text{\AA}$  时得到的实验结果,标号( $\times$ )代表在  $x=10\text{\AA}$  时得到的实验结果,标号( $\circ$ )代表在  $x=15\text{\AA}$  时得到的实验结果,标号( $\triangle$ )代表在  $x=20\text{\AA}$  时得到的实验结果。

从上面的实验结果,我们可以高兴地发现:当热还原金属的沉积数量小于适当数量(相应  $x=0\text{\AA}$  和  $x=3\text{\AA}$  时的实验结果)时,器件不发光。这是由于在热还原反应发生层没有产生受电子有机化合物的游离阴离子,从而没有电子注入发光层。因此,在这些实验中得到的电流只是空穴电流,而且可以证实:在导通电压约 2.2V 时,得不到“弯折(kink)”,但是在导通电压时,如果器件发光,可以清晰地看到弯折(如图 8 所示)。

另外,从图 8 和图 9 中,可以令人高兴地得到:在本实验的范围之内,当铝的沉积数量调整到相应层厚为 15 $\text{\AA}$  时,亮度和效率可以提高到最佳水平。而且,令人高兴地是:如果铝的沉积数量增加到超过 15 $\text{\AA}$  时,就会残留有不参加热还原反应(即不能转换到氧化状态的)的铝,从而引起有机 EL 器件的特征变坏。

#### 例 5



本例是为了解释含有低功函金属离子的化合物、受电子有机化合物和热还原金属三者同时沉积（三项共沉积），得到高透明度和好（低）电阻率的有机 EL 器件的例子。在准备好其上具有构图后的铝层的玻璃基板和吸光率测定中所用的石英基板后，根据下述的程序用真空蒸镀法形成层。

5       如图 10 中所示，具有构图后铝层（铝电极）51 的玻璃基板 50 上，以沉积率比例为  $\text{Liq:Alq:Al}=1 \text{ \AA/s(Liq):}3 \text{ \AA/s(Alq):}0.3 \text{ \AA/s(Al)}$  共沉积 Liq、Alq 和铝（Al），以形成层 52，其中 Liq 作为含有低功函金属的有机金属络合物，Alq 作为接受电子有机化合物，Al 作为热还原金属，接下来形成铝电极 53，以形成具有下述结构的测试器件 250：玻璃/Al/Liq:Alq:Al/Al（图 10）。

10       如下，制造对比 EL 器件。

按图 11 中所示，在层 52 被删除、并被由碱金属 Li 和受电子化合物（Alq）直接混合产生的层 54 代替的条件下，重复前面过程。产生的测试器件 251 具有如下结构：玻璃/Al/Alq:Li(1:1;摩尔比)/Al（图 11）。

在如图 12 所示、层 52 被删除并用含有 Alq 的单层 55 代替的条件下，重复上述过程。产生的测试器件 252 具有如下结构：玻璃/Al/Alq/Al（图 12）。

测试器件 250 和对比有机 EL 器件 251 和 252 每个的测试的电场（V/cm）-电流密度（A/cm<sup>2</sup>）的关系曲线绘制在图 15 中。

如图 15 所示，令人高兴的是：具有如下结构的测试器件：玻璃/Al/Liq:Alq:Al/Al（图 10）和具有如下结构的测试器件：玻璃/Al/Alq:Li(1:1;摩尔比)/Al（图 11）同时具有相同的特征并且电阻率为 $\sim 10^9 \Omega \text{cm}$ 。该结果表明：在 Liq 中的 Li 离子通过沉积铝参加热还原反应，形成 Li 金属，并且在该热还原反应中产生的 Li 金属通过受电子有机化合物（Alq）进行供电子和受电子，即氧化-还原反应形成电荷传输络合物（ $\text{Li}^+ + \text{Alq}^-$ （Alq 的游离阴离子））。

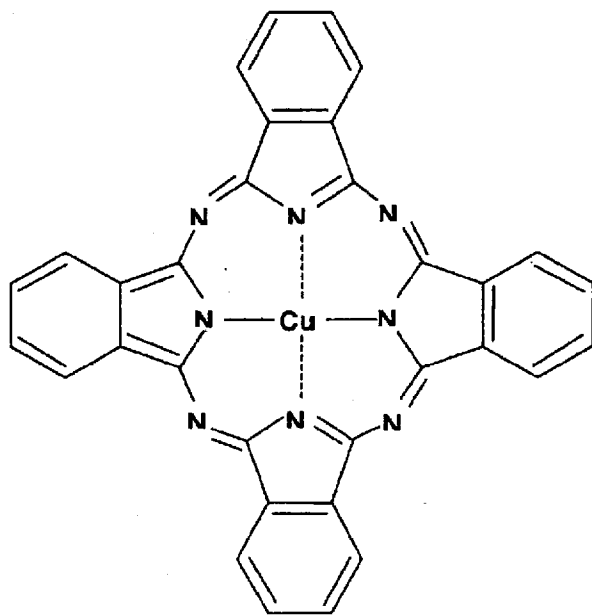
如图 13 所示，为了制造吸光率测试用测试器件，在石英基板 56 上以沉积率比例为： $\text{Liq:Alq:Al}=1 \text{ \AA/s(Liq):}3 \text{ \AA/s(Alq):}0.3 \text{ \AA/s(Al)}$  共沉积 Liq、Alq 和铝（Al）形成层 52。产生的测试器件 255 具有下述结构：石英基板/ Liq:Alq:Al（图 13）。如图 14 所示，重复上述过程，在石英基板 56 上共沉积没有混合热还原金属（Al）的 Liq 和 Alq，形成层 57，以制造对比测试器件。产生的对比测试器件 256 具有下述结构：石英基板/Liq:Alq（图 14）。

具有层厚 1000 Å 的 Liq:Alq:Al 层 52 的测试器件 255 和具有层厚 1000 Å 的 Liq:Alq 层 57 的测试器件 256 每个的测试波长 (nm)-透光率 (%) 的关系曲线绘制在图 16 中。如图 16 所示, 令人高兴的是: 在同样层厚 1000 Å 的情况下, 作为本发明的电子传输部分的、具有 Liq:Alq:Al 的混合层 52 与只具有有机化合物 (Liq:Alq) 相比较, 透光率显著提高。而且, 注意的是: 本申请的发明人在前面引用的文献, 应用物理快报, Vol. 73, p.2866 (1998) 中指出在锂金属掺杂层中观察到吸收光谱的变化。将该文献中的观察结果与图 17 的结果相比较, 按照本发明的具有如下所述结构的测试器件: 石英基板/Liq:Alq:Al (图 13) 与具有下述结构的对比器件: 石英基板/Liq:Alq (图 14) 比较, 吸收光谱的变化与在上述文献中指出的吸收光谱的变化非常相似。而且, 令人高兴的是: 虽然在层 52 的形成中加入金属铝, 但是在现有情况下的测试器件的透明度得到了提高。因此, 在本发明中, 电荷传输络合物是由前述的热还原反应和接下来的氧化还原反应形成的。

#### 例 6

该例描述了用本发明的有机器件形成抗反射层 (anti-reflection layer)。

铜酞菁 (phthalocyanine 以下简称 “CuPc”) 和喹吖酮 (quinacridone) 颜料是着色颜料, 并且公知的具有空穴传输特性, 其中铜酞菁 (phthalocyanine) 可用下述结构式表示:



由于它们分别在可见光谱的红光区和蓝光区具有强吸光性,所以将他们与本发明的“空穴电流-电子电流转换层”结合形成抗反射层(anti-reflection layer)层,从而使有机 EL 器件具有高对比度。

如图 18 所示,在玻璃基板 60 上沉积 ITO 层 61、 $\alpha$ -NPD 层 62 和发红光层 5 63 (DCJTB: Alq) (其中 DCTJB 为 4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃,英文名称为: (4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran) ), 以形成有机 EL 器件结构。此后,在产生的有机 EL 器件结构上沉积含有 Alq:Liq (1: 1) 的层 64、含有 Al 的层 65 和含有  $V_2O_5$ :CuPc 的层 66,以形成空穴电流-电子电流转换层, 10 在其上进一步沉积 CuPc 层 67。此外,在 CuPc 层 67 上沉积 CuPc: $V_2O_5$  层 68 和铝层(阴极)69。产生的有机 EL 器件 260 具有下述结构:ITO/ $\alpha$ -NPD/ DCJTB: Alq/ Alq:Liq (1: 1) (50 Å) / Al (15 Å) /  $V_2O_5$ :CuPc/ CuPc/ CuPc: $V_2O_5$ / Al (图 18)。

按照本例中所描述的方法,由于在含有 DCJTB: Alq 的发光层 63 中产生 15 的红光中,可以通过控制 (CuPc/  $V_2O_5$ :CuPc) 层的层厚吸收铝阴极 69 的方向传输的那部分红光,所以可以制造出具有高对比度的有机 EL 器件 260。

另外,当诸如在文献“应用物理协会第 39 届学术会议,预印本 28p-Q-9, p1036 (1992)”中所描述的喹吡酮颜料或者其衍生物和在日本专利申请提前公开 Nos. 2000-58267 中所描述的阴丹士林颜料等所用的颜料具有空穴传输特性 20 和在特定波长区域具有吸收光谱特性时,所述颜料可以适当地单独使用或者使用本发明的器件结构堆迭或者混合,以形成与光反射阴极相接触的空穴电流层(空穴传输部分)。

由于该所有颜料型有机分子实际上都具有空穴传输特性,所以,当电子传输物质是不可缺少的情况下,这类颜料型有机分子就不能象在传统有机 EL 器 25 件(没有空穴-电子电流转换层)中的那样作为接触阴极的层来使用。

#### 例 7

例 7 描述本发明的有机器件在具有高能粒子的层形成工序中形成损坏减小层(damage reduction layer)。

在有机 EL 器件领域,众所周知,用诸如电子束蒸镀或者溅射蒸镀等高能 30 粒子蒸镀法形成阴极。而且,在日本专利申请提前公开 No. 2002-332567 (日

本专利申请号 No. 2001-1426729) 中, 发明人公开: 如果上述金属掺杂层用作电子注入层 (与阴极相接触) 时, 即使使用具有高功函的 ITO 作为电子注入阴极, 电子仍然很容易从有机 EL 器件的阴极注入。在 JPP'729 的方法中所用的溅射装置有在防止在溅射中损坏有机层的方法, 然而仍然可以观察到在机层中有损坏发生。

而且, 日本专利申请提前公开 Nos.2000-58265 和 2000-68063 公开了一种想法: 在整个发光层上形成铜酞菁层作为溅射工序的缓冲层。在该 JPPs 中, 公开: 在整个形成的薄 CuPc 层上沉积诸如 Li 等碱金属时, Li 金属可以扩散进入 CuPc 层, 向发光层方向穿越, 结果, CuPc 可以作为电子传输分子 (不是作为空穴传输分子)。

然而, 由于在自然状态下, CuPc 基本上是空穴传输分子, 因此当按照上述建议的方法, 用 CuPc 形成电子传输层时, 会出现有机器件加速退化的问题。

另一方面, 如果在有机器件的形成中使用本发明的空穴电流-电子电流转换层在诸如溅射等高能粒子蒸镀中用作缓冲层的 CuPc, 可以如同以前一样作为空穴传输层, 即, CuPc 可以表现其基本特性。例如, 如图 19 所示, 玻璃基板 70 上沉积 ITO 层 71、 $\alpha$ -NPD 层 72、Alq 层 73、Alq:Liq (1: 1) 层 74、Al 层 75、 $V_2O_5$ :CuPc 层 76、CuPc 层 77 和含有 Al、ITO 或者其他材料的阴极 78, 以形成具有下述结构的有机 EL 器件 270:

ITO/ $\alpha$ -NPD/ Alq/ Alq:Liq (1: 1), (50 Å) / Al, (15 Å) /  $V_2O_5$ :CuPc/ CuPc/ 阴极 (Al、ITO 等) (图 19)。

另一方面, 如图 20 所示, 图 19 中有机 EL 器件的 CuPc 层 77 可以用 CuPc 层 77 和覆盖在上面的  $V_2O_5$ :CuPc 层 79 代替, 以形成具有下述结构的有机 EL 器件 271: ITO/ $\alpha$ -NPD/ Alq/ Alq:Liq (1: 1), (50 Å) / Al, (15 Å) /  $V_2O_5$ :CuPc/ CuPc/  $V_2O_5$ :CuPc / 阴极 (Al, ITO 等) (图 20)。

在产生的有机 EL 器件 270 和 271 中, 作为空穴传输层的有机功能和为了防止高能粒子损坏的损坏减小层的功能可以同时完成。

#### 例 8

例 8 描述本发明的有机器件用于形成有机太阳能电池。

有机太阳能电池具有与有机 EL 器件相似的结构,尤其是,众所周知,两层型有机太阳能电池根据发光率在空穴传输分子和电子传输分子的界面上产生电荷。

例如,在下述参考文献中描述了有机太阳能电池的典型例子:

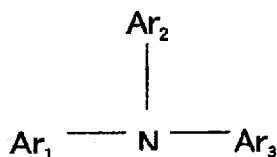
- 5      1) 应用物理快报 48, 183(1986)
- 2) 化学快报 pp.327-330(1990)
- 3) 应用物理快报 76, 2650(2000)
- 4) 应用物理快报 79, 126(2001)
- 5) 应用物理快报 80, 1667(2002)

- 10      特别是,参考文献 2 和 5 中描述了在传统有机电池通常夹在两个电极之间的多个(两个或者更多)部分(电荷产生单元),串联连接的一种电池结构。例如,参考文献 5 描述了具有下述结构的太阳能电池: ITO/CuPc/PTCBI/Ag/CuPc/PTCBI/Ag, 利用厚度为 5 Å 的极薄的银(Ag), 其中,两个电荷产生单元(CuPc/PTCBI)串联连接,其中 PTCBI 为 3,4,9,10-萘-四羧基二
- 15      苯并咪唑(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylbis-benzimidazole)。

可以用在本发明的空穴电流-电子电流转换层代替前述太阳能电池中的显著减薄Ag的层。即,按照本发明,有机太阳能电池具有下述结构: ITO/CuPc/PTCBI/PTCBI:Rb(DPM):Al的共沉积层/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: CuPc的共沉积层/CuPc/PTCBI/Ag。产生的层具有高透明度,并且与纯有机层相比具有相对更低的电阻率。

- 20      此外,由于两个电荷产生单元串联连接,电池的开路电压(open circuit voltage)可以增加约为两倍。上述PTCBI:Rb(DPM):Al的共沉积层/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: CuPc的共沉积层的结构可以作为本发明的空穴电流-电子电流转换层。

- 25      另外,通过不加改变地使用传统、已知电荷产生层,可以将两个或者更多电荷产生单元串联连接。例如,具有下述结构: ITO/供电子(空穴传输)有机化合物,例如芳基胺化合物: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或者 F<sub>4</sub>-TCNQ 或者 PNB 或其它/CuPc/PTCBI/热还原反应发生层,其含有受(传输)电子有机化合物: 含有低功函金属离子的化合物: 热还原金属/供电子(空穴传输)有机化合物,例如芳基胺化合物: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或者 F<sub>4</sub>-TCNQ 或者 PNB 或其它的共沉积层/CuPc/PTCBI/热还原反应发生层,其含有受电子有机(传输)化合物: 含有低功函金属离子的化合物: 热还原金属。在上述器件结构中,芳基胺化合物可以用下述的结构式表示:
- 30



其中  $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  和  $\text{Ar}_3$  分别代表可独立取代的芳烃基。

电荷产生单元的结构本身并不是本发明的要点，因此，已知的电荷产生层结构或者新的适用的结构都可以替代使用。另外，注意到日本专利申请提前公  
 5 开 No.2003-264085 公开了一种具有下述结构的器件：ITO/CuPc/ PV/CuPc:PV 的共沉积层/CuPc/PV/Au，其与本发明器件的结构相似，而且使用参考文献 1 中所述的电荷产生单元结构制造的。从 JPP'085 的描述中可以得出具有上述结构的器件的开路电压增加到二倍，但是本发明人通过研究指出在上述有机器件中不能得到开路电压的上述增加，而且器件产生的电压实际上比只有一电荷  
 10 产生单元的有机器件所产生的电压还低。

可以认为：由于对上述不同功能的错误预期，所以错误地进行了 JPP'85 的上述描述。对于一种现象，例如，“在光入射时电荷产生功能”和“导电率的产生（基于电荷传输络合物的形成）”，即使使用相同材料的组合，如果在层形成中使用不同的实施例，例如堆迭的层结构（CuPC/PV）或者混合层结构  
 15 （CuPC:PV 的共沉积层）的不同，都可以产生可以相互区别的不同功能。然而，由于缺少本发明所得到的空穴电流-电子电流转换层的功能，在实际中不可以得到预期的功能。

#### 例 9

例 9 描述了本发明的有机器件用于形成有机 EL 晶体管。

20 众所周知，具有纵向场效应晶体管（FET）结构的有机 EL 晶体管，被称为静电感应晶体管（SIT）（参见应用物理及其他学会，47 届学术会议预印本 30a-H-2, p.1297 和 63 届学术会议预印本 29p-ZH-15, p.1161）。

该有机 EL 晶体管的例子包括图 21 中有机器件 320，其中，有机器件 320 包括：衬底 90，其上依次有，透明电极（源极）91，空穴注入层 92，空穴传  
 25 输层 93，发光层 94 和阴极（漏极）95，和其中嵌入缝隙状（slit-like）栅极（G）96 的部分空穴传输层 93。发光阈值电压和发光强度可以通过改变施加到器件

栅极的电压来控制。然而，如图 21 所示，光的前进方向被阻挡而且栅极的缝隙状之间的距离不容易优化。

相反，按照本发明，通过采用本发明的空穴电流-电子电流转换层，可以实现现有有机 EL 晶体管结构技术不能实现的新型有机器件结构。例如，如图 22 所示，设置与阴极 95 相接触的空穴传输层 97。在所述的器件结构中，可以在阴极 95 和空穴传输层 97 之间设置含有，诸如， $V_2O_5$ （受电子化合物）和 NPB（供电子有机化合物）的空穴传输部分 98，而且在发光层 94 和空穴传输层 97 之间设置构成本发明空穴电流-电子电流转换层 120 的空穴传输部分 99 和电子传输部分 100。在具有所述结构的有机 EL 晶体管 290 中，缝隙状栅极 96 嵌入在空穴传输层 97 中，以在不改变现有有机 EL 器件部分的结构的情况下，获得晶体管特征。

另外，例如，如图 23 所示，可以设置与阳极 91 接触的电子传输层 121。在所述有机器件结构中，在阳极 91 和电子传输层 121 之间设置电子传输部分 122，在电子传输层 121 和空穴传输层 93 之间设置构成本发明空穴电流-电子电流转换层 120 的空穴传输部分 99 和电子传输部分 100。而且，在透明阴极 95 和发光层 94 产生电子注入层 123。在具有所述结构的有机 EL 晶体管 291 中，缝隙状栅极 96 嵌入在电子传输层 121 中，以在不改变现有有机 EL 器件部分的结构的情况下，获得晶体管特征。当然，也可以设置空穴传输层作为与阳极接触的层，设置电子传输层作为与阴极接触的层，并且将栅极同时嵌入在空穴传输层和电子传输层，从而获得现有有机器件所没有的特征。

按照本发明，通过使用在品种繁多的有机器件中由作为电子传输部分的层和作为空穴传输部分的另一层堆迭而形成的空穴电流-电子电流转换层（空穴-电子转换层），可以克服传统有机器件的缺点，其中品种繁多的有机器件是通过空穴-电子转换层的广泛使用及其优点而得到的，例如，不仅将空穴-电子转换层作为有机 MPE EL 器件的电荷产生层，而且将空穴-电子转换层用作传统有机太阳能电池的连接层，以及在通常使用的有机器件的电极形成中将空穴-电子转换层作为缓冲层。

由于其中所用的热还原层（电子传输部分）不含有作为金属原子的铝，即，所含有的铝处于金属离子状态（氧化状态），所以本发明的有机器件透明度好。

此外，由于在有机器件的生产中不再需要小心处理还原掺杂剂，因此在制造工序中本发明的有机器件具有优点。注意，在技术中通常所用还原掺杂剂，典型的如碱金属，实际上都具有高活性，并且在大气中很容易点燃。

此外，按照本发明，与本申请的发明人在日本专利申请提前公开  
5 Nos.10-270171 和 2001-102175 中所公开的其中加入还原掺杂剂的电子传输层相比，本发明的有机器件可以包括透明度好、电阻率好（低）的层。

由于在热还原反应发生层（电子传输部分）中的热还原金属，诸如铝、镁等热还原金属不是以金属原子状态存在，而是处于离子状态（氧化状态），因此加入该金属可以提高所述层的透明度。

10 显然，在本发明权利要求范围内和精神内，可以对本发明的实施例进行修改。本发明所要保护的范围将其都包括在内，并且不仅限于此。



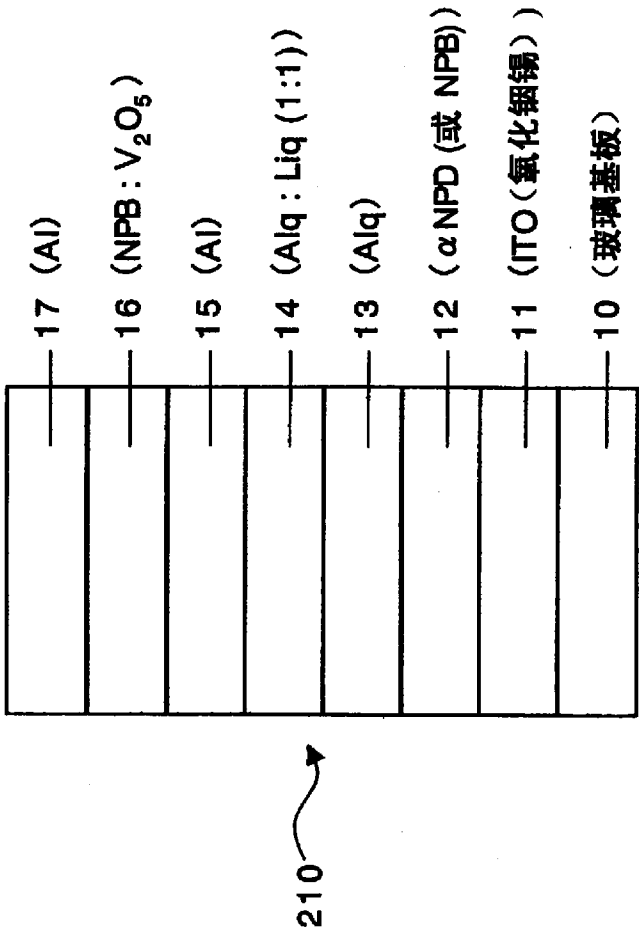


图 1

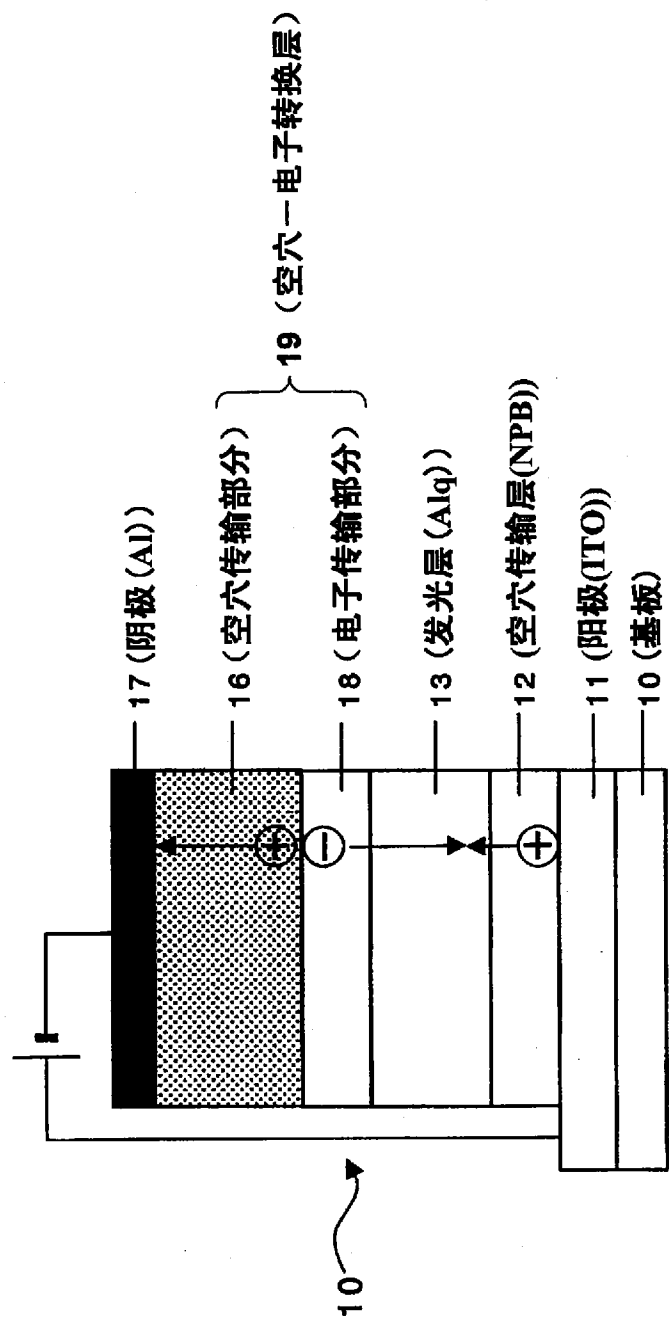


图 2

- 例 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Liq (1:1) 50 Å/ Al 15 Å/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- ▼ 例 2 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Fb(dpm) (1:1) 50 Å/ Al 15 Å/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- △ 例 3 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ LiF 5 Å/ Al 15 Å/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- 例 1 对比例 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- ◆ 例 1 参考例 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å / Al}

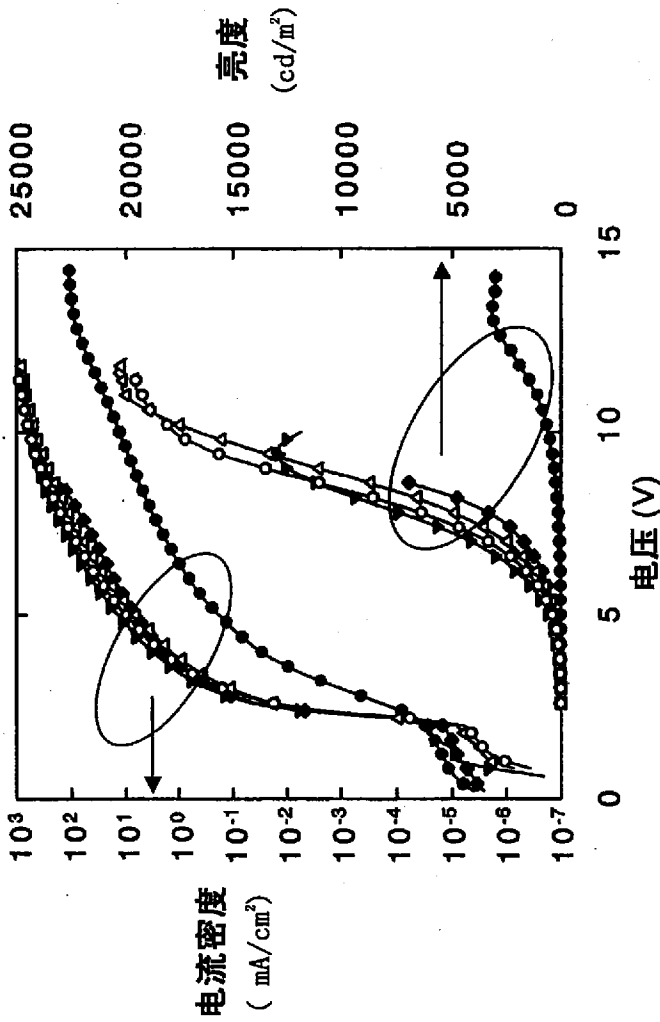


图 3

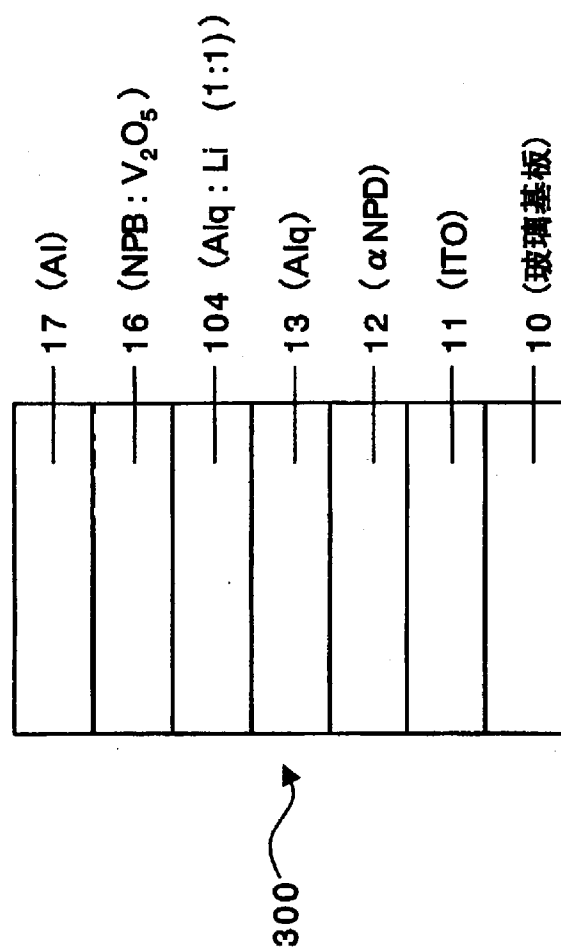


图 4

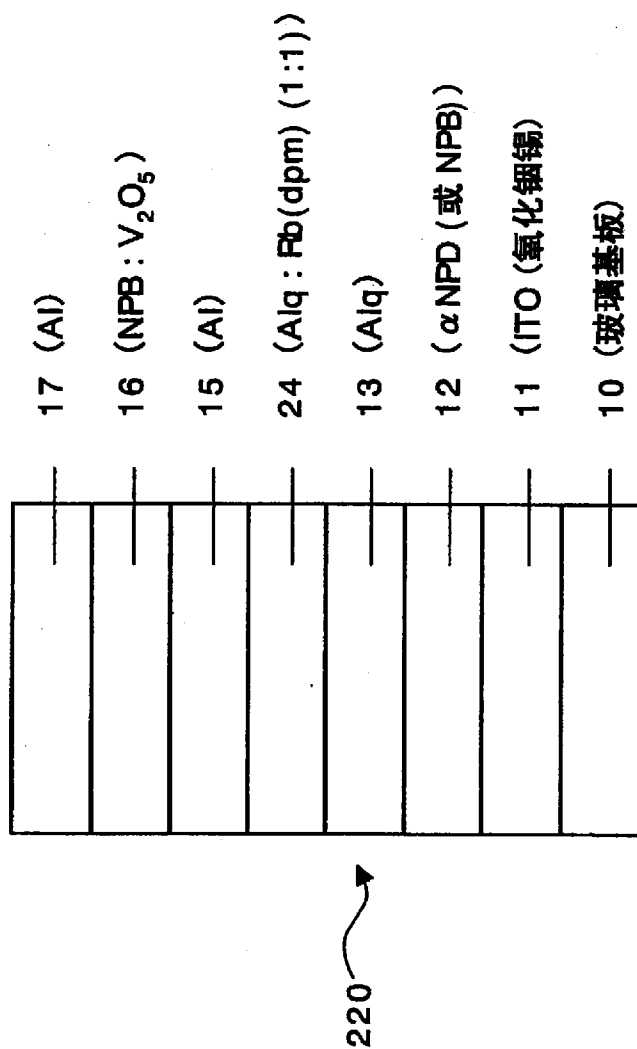


图 5

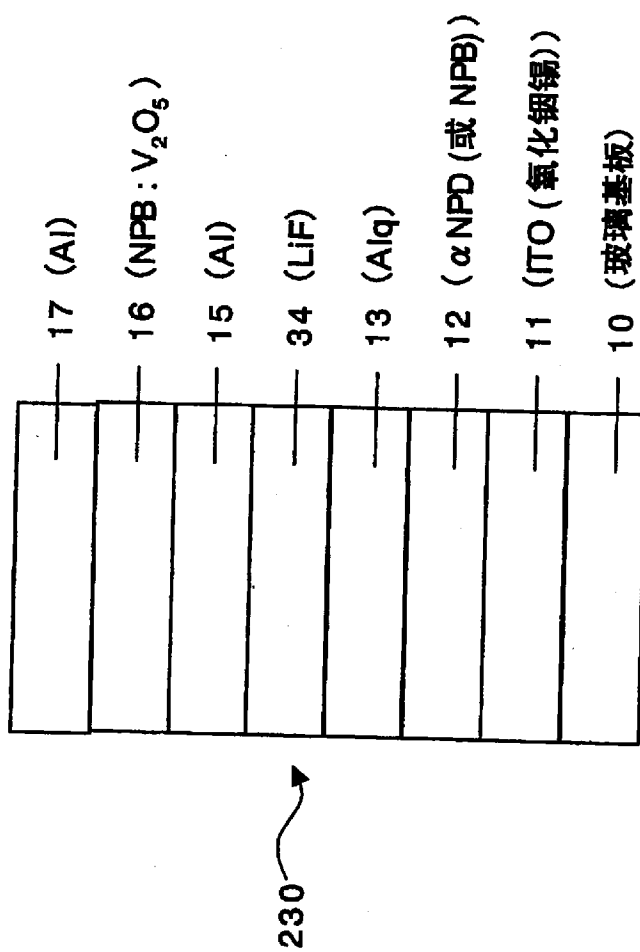


图 6

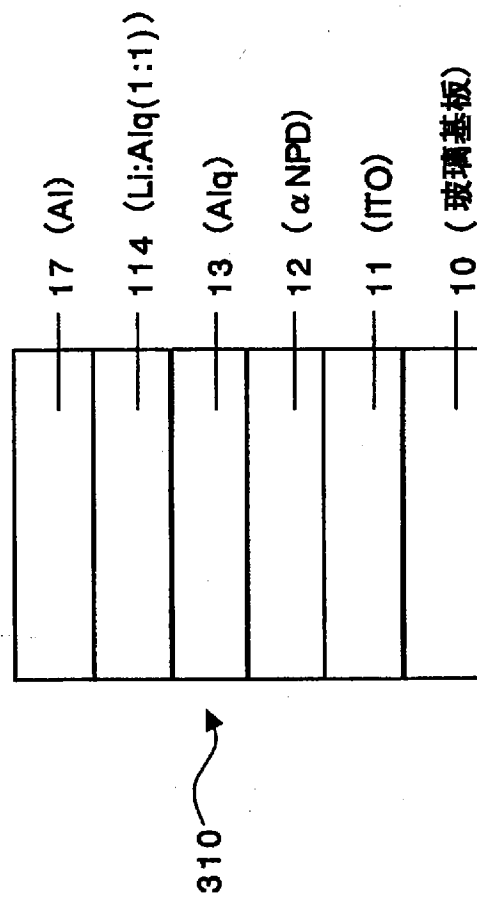


图 7

NPB(600 Å)/Alq(600 Å)/Alq:Liq (1:1) (50 Å)/Al(x Å)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NPB(1:1) (100 Å)/Al

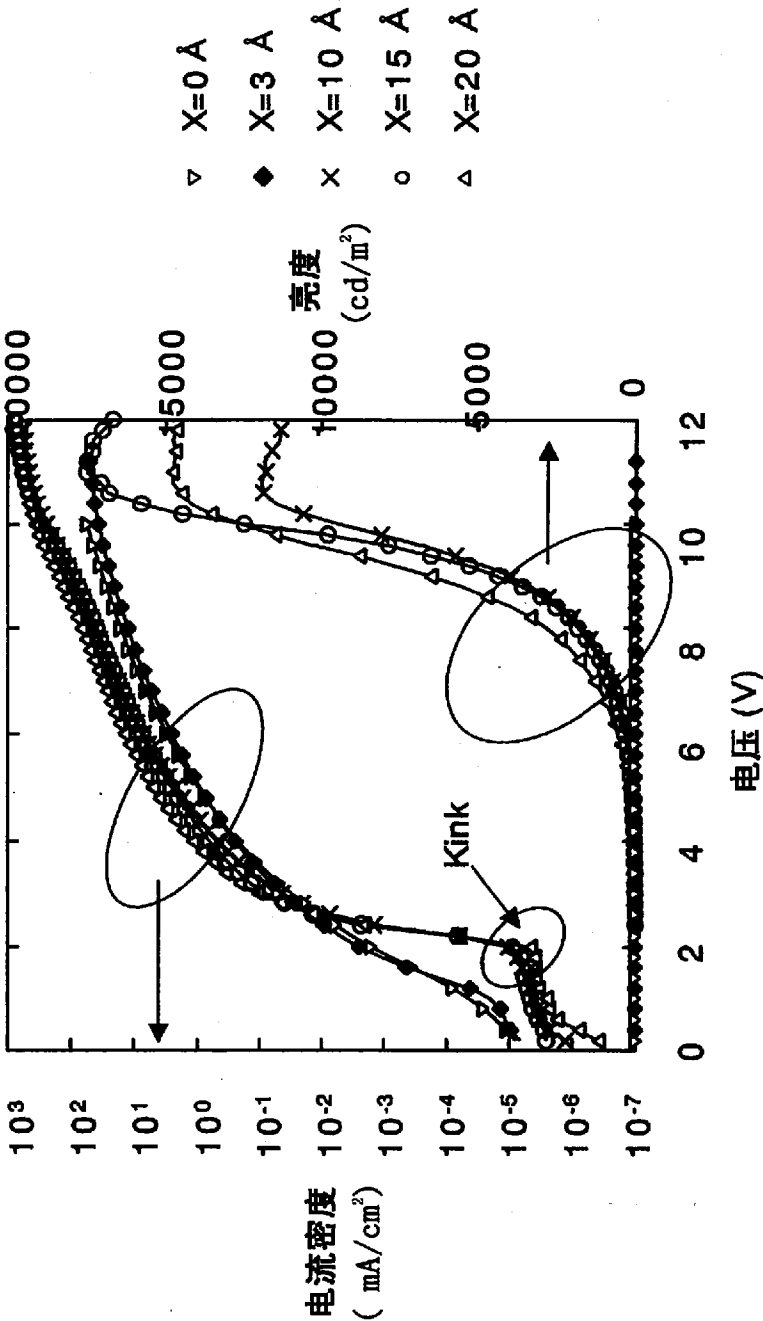


图 8



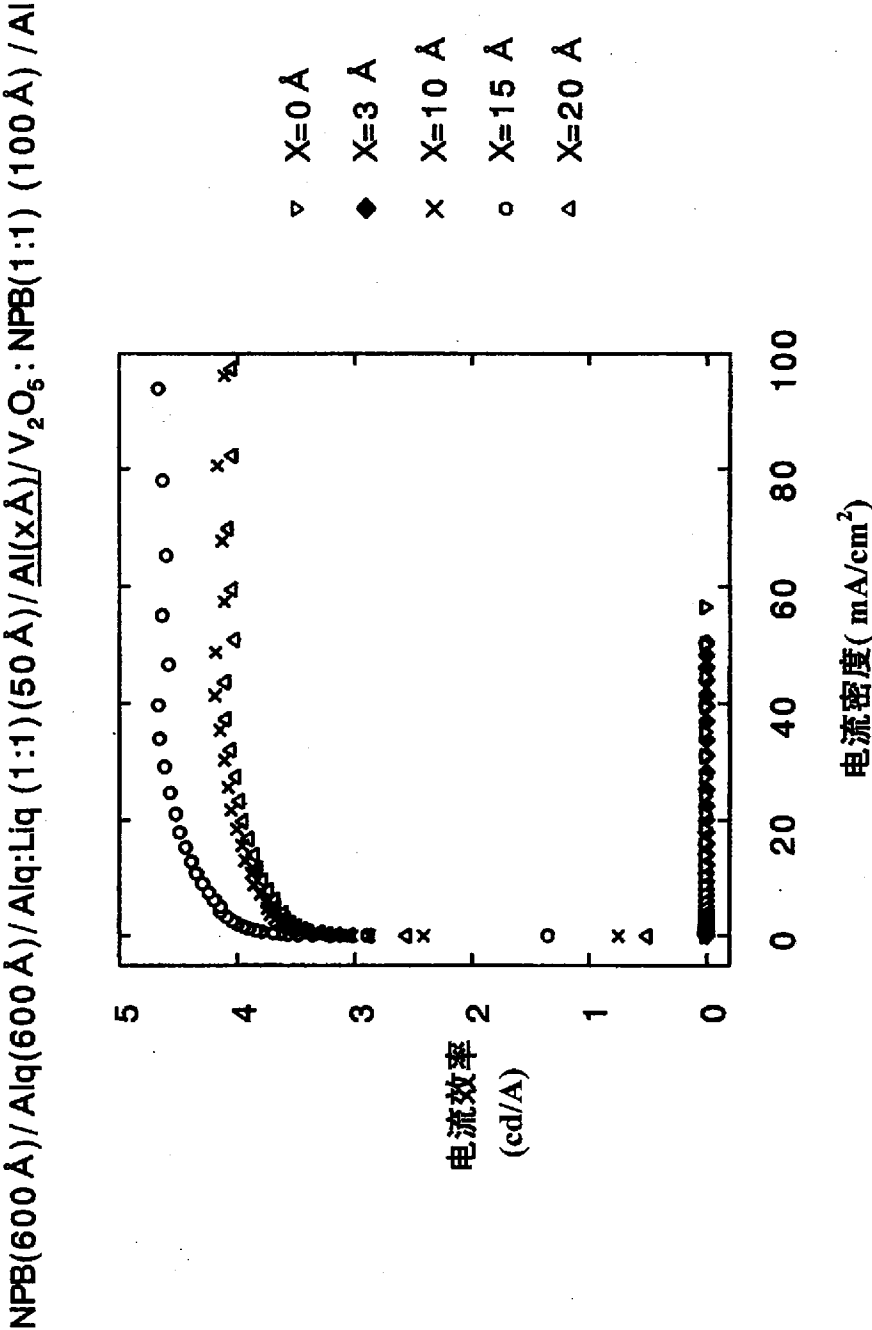


图 9

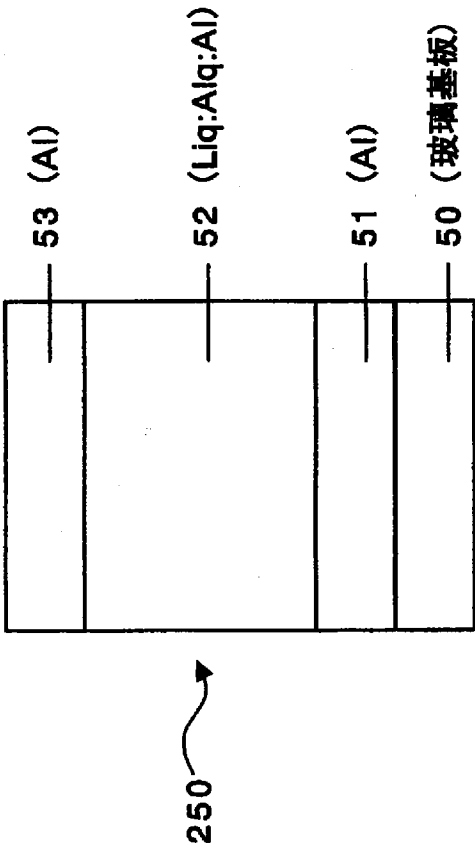


图 10

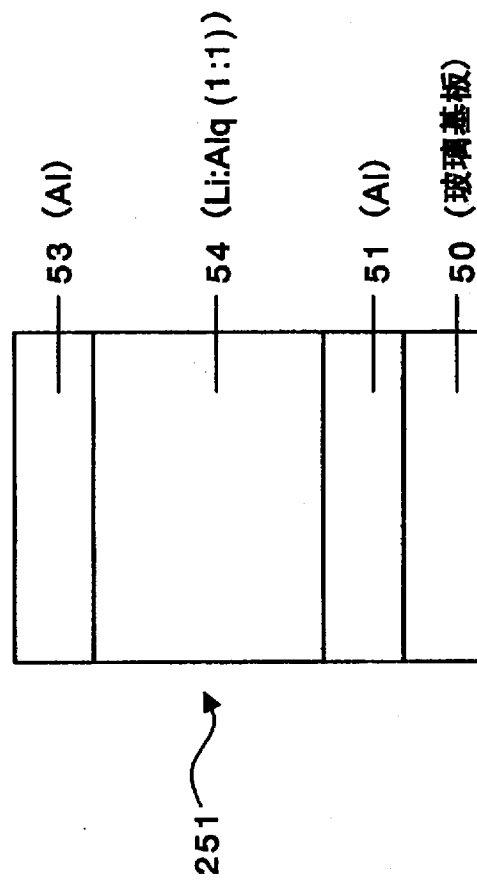


图 11

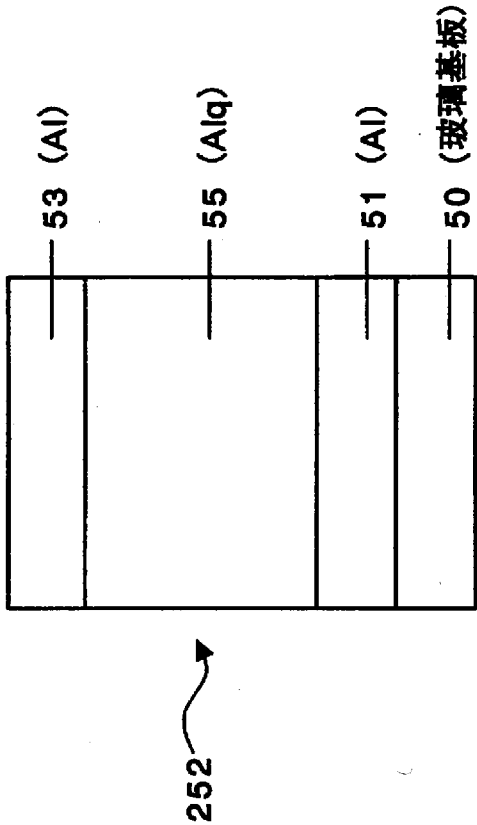


图 12

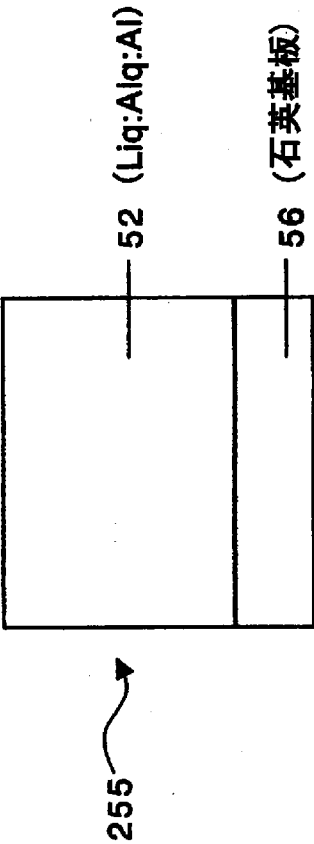


图 13

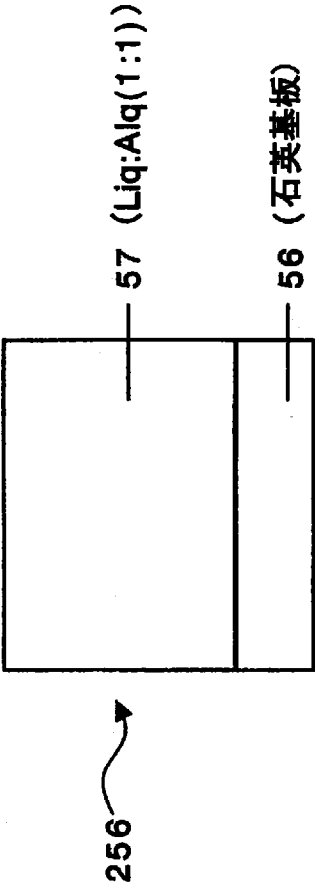


图 14

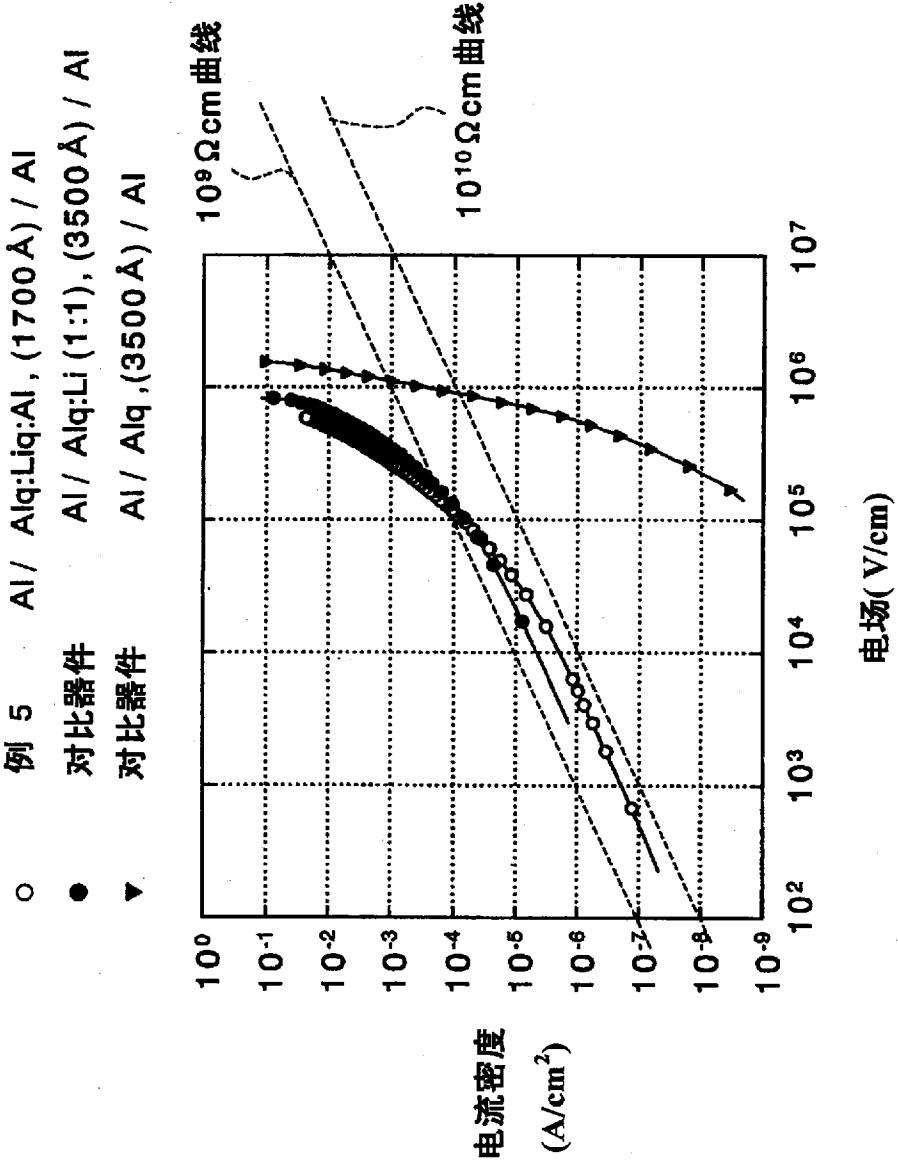


图 15

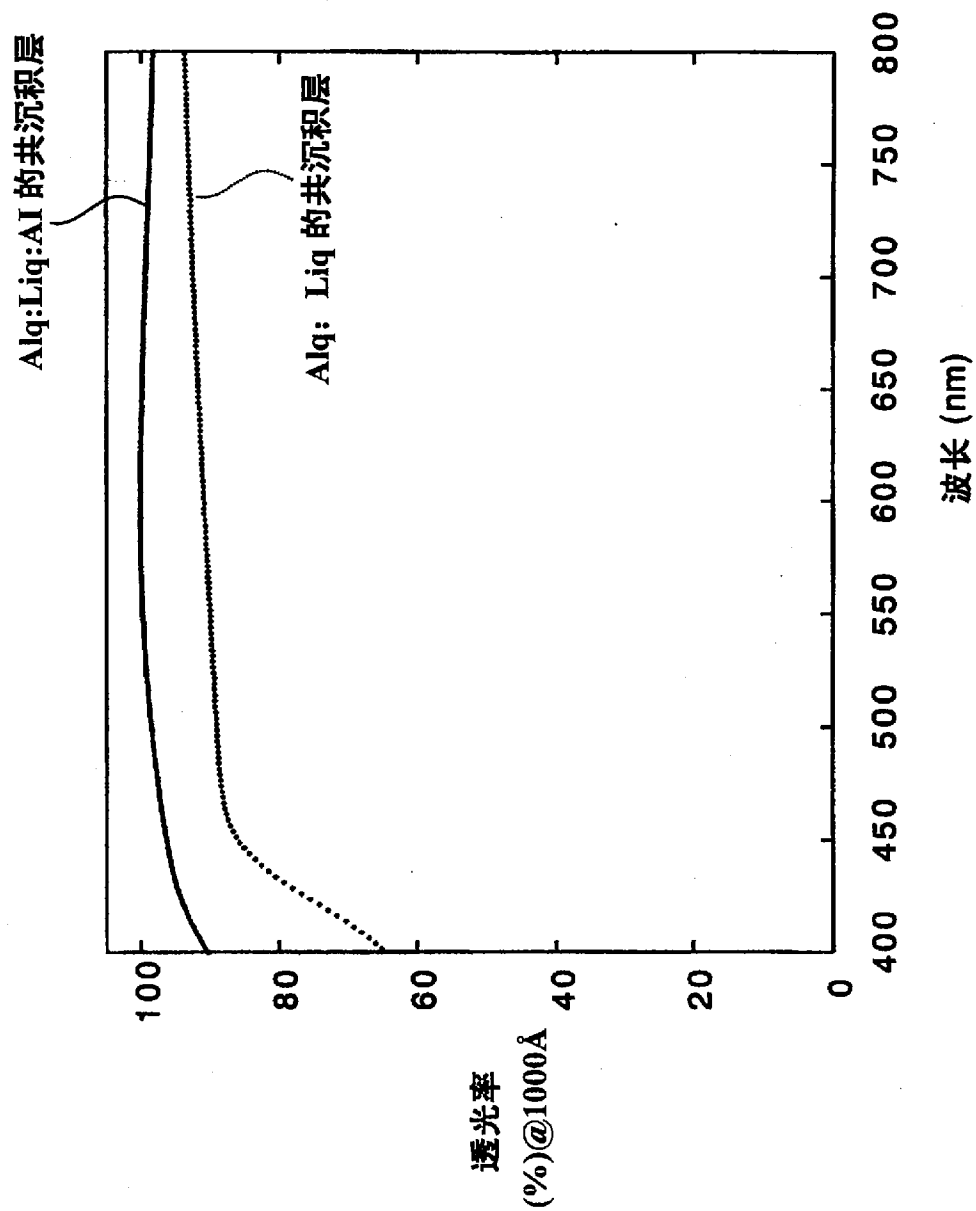


图 16



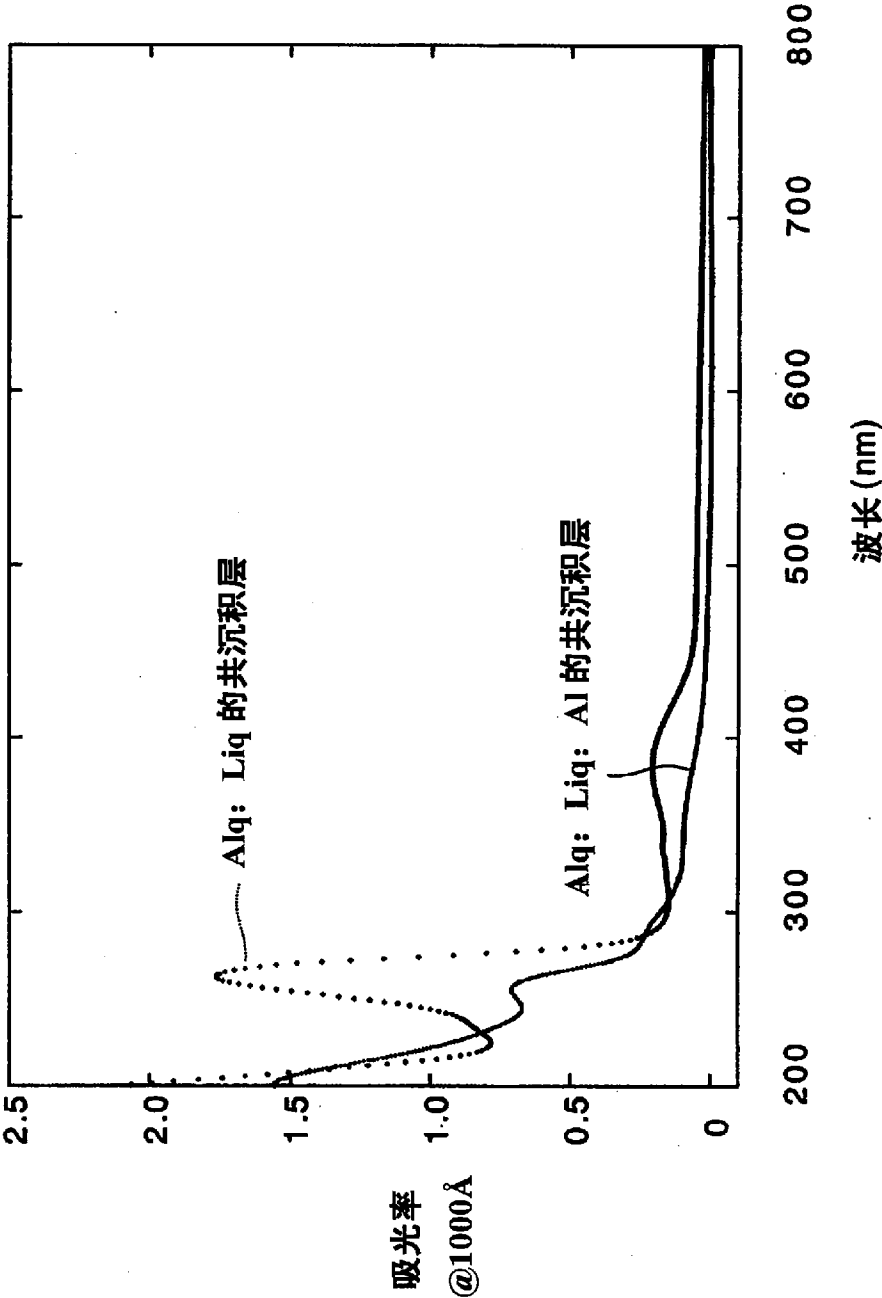


图 17

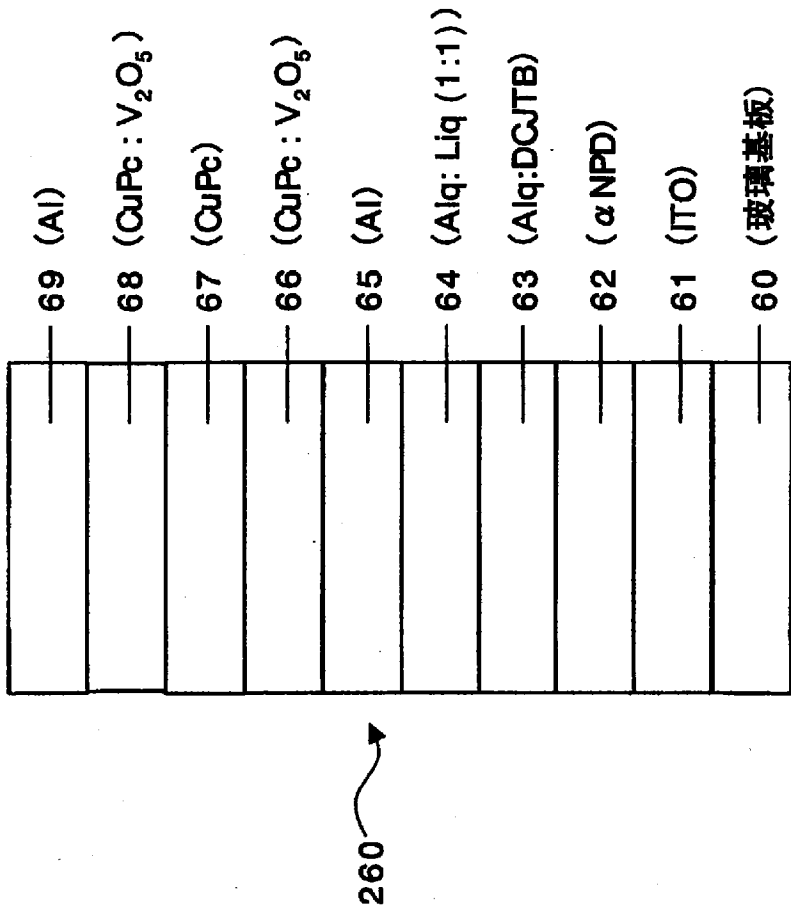


图 18

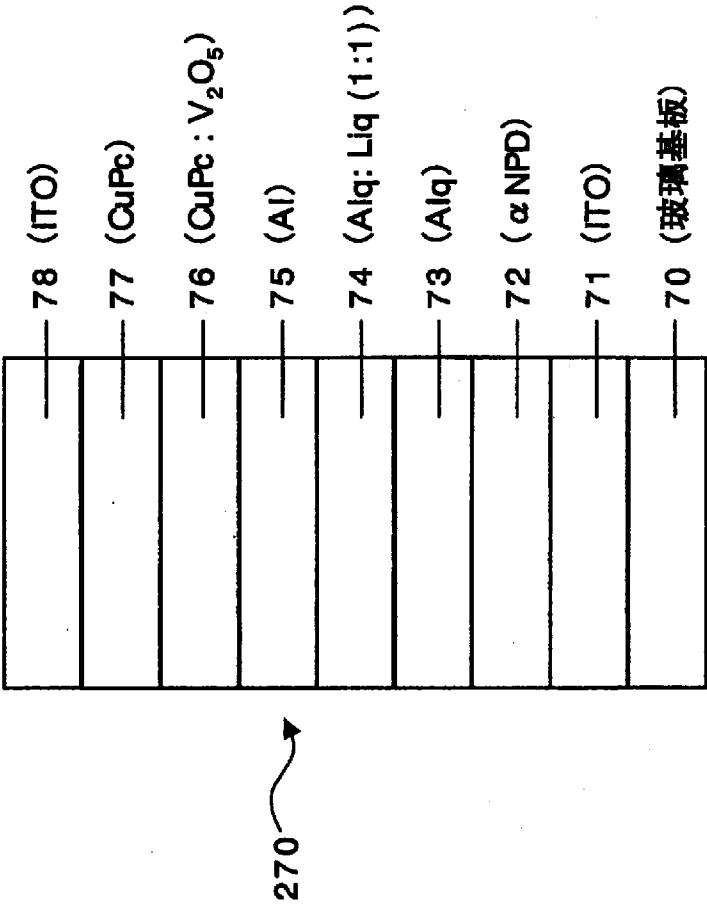


图 19

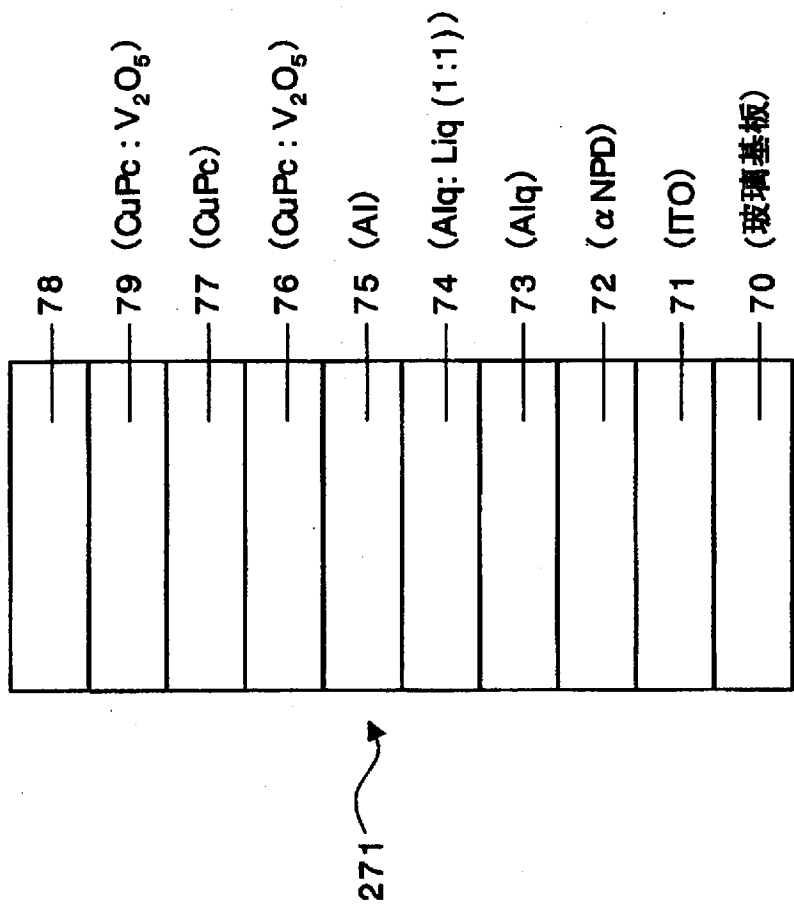


图 20

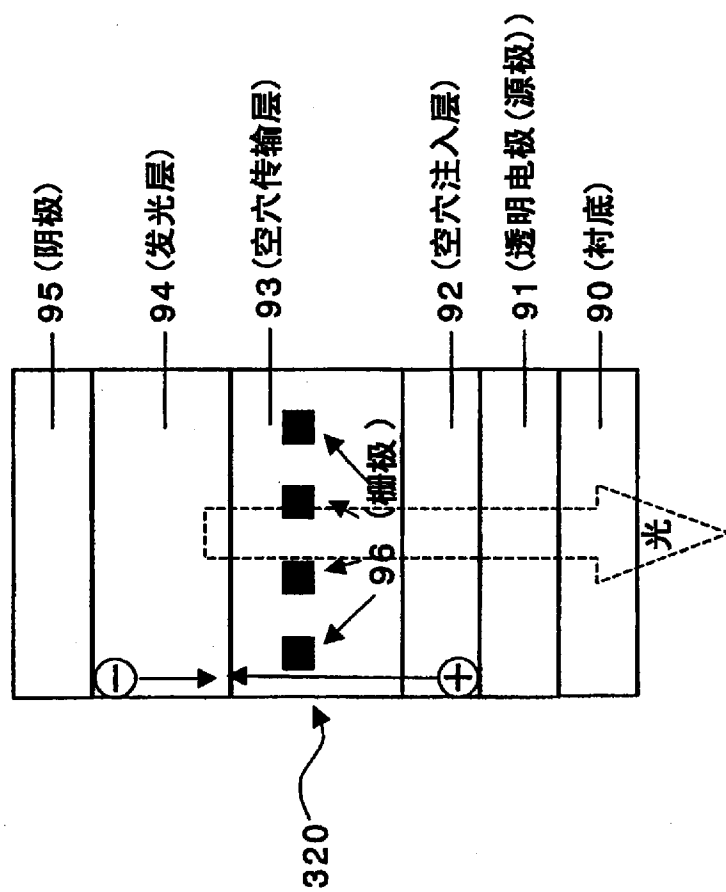


图 21

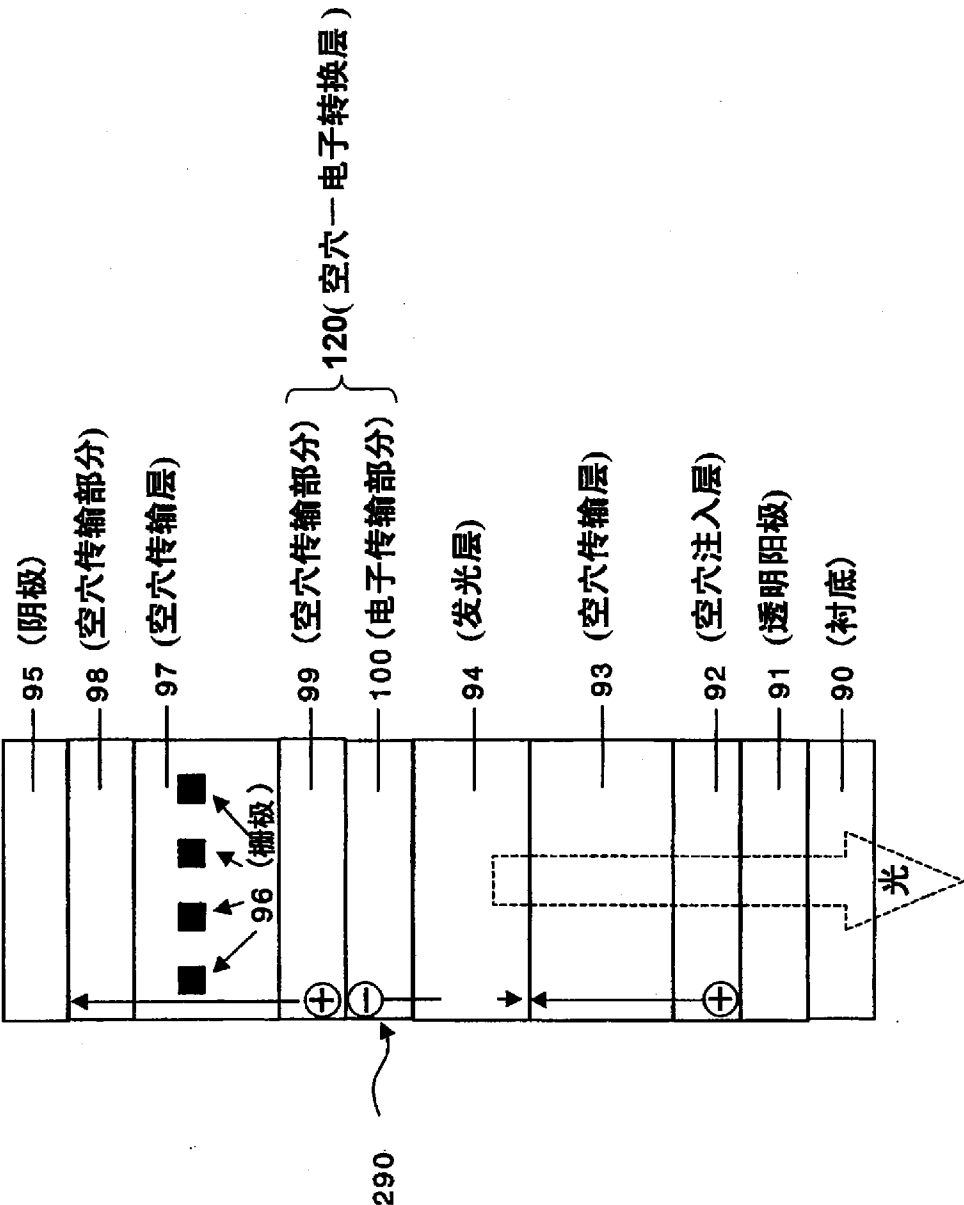


图 22

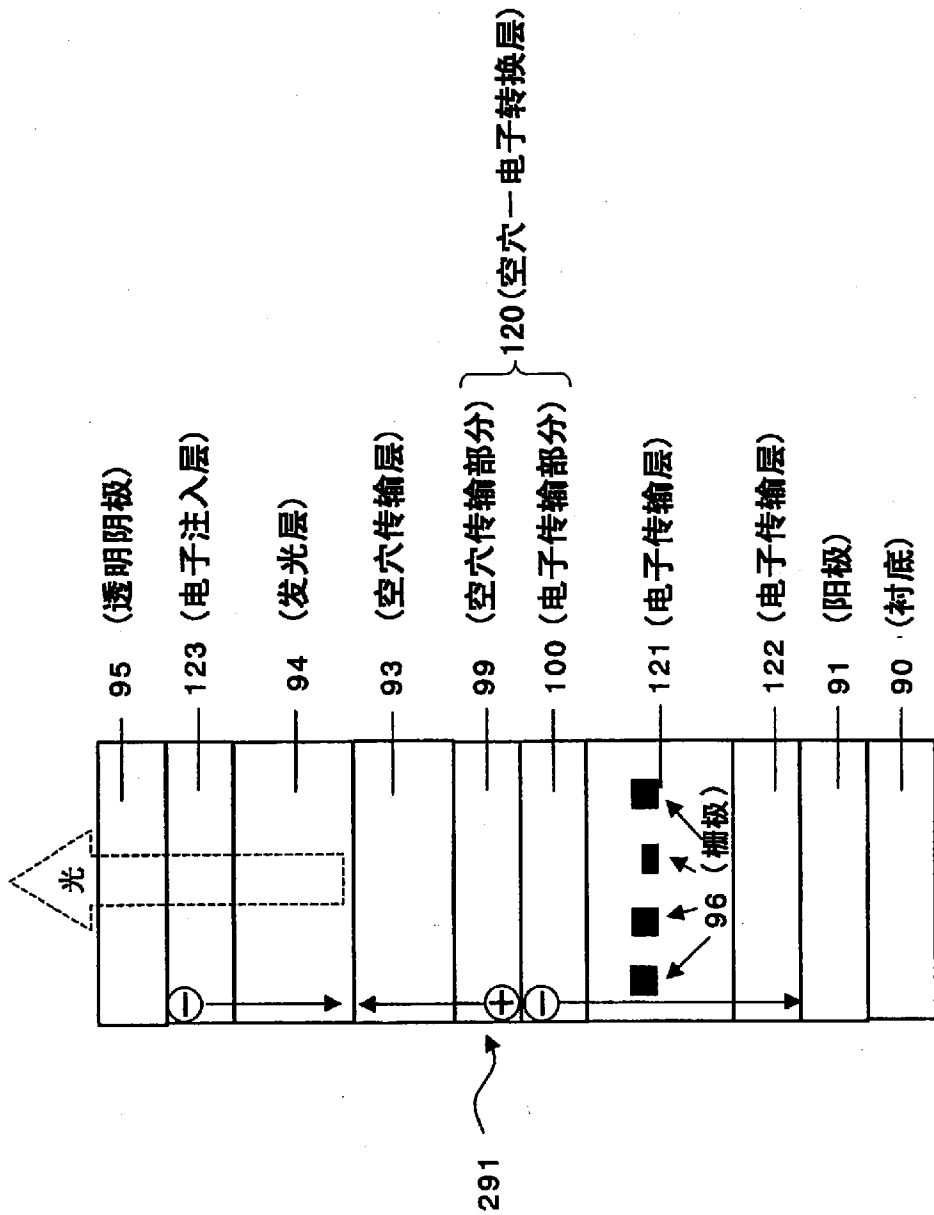


图 23

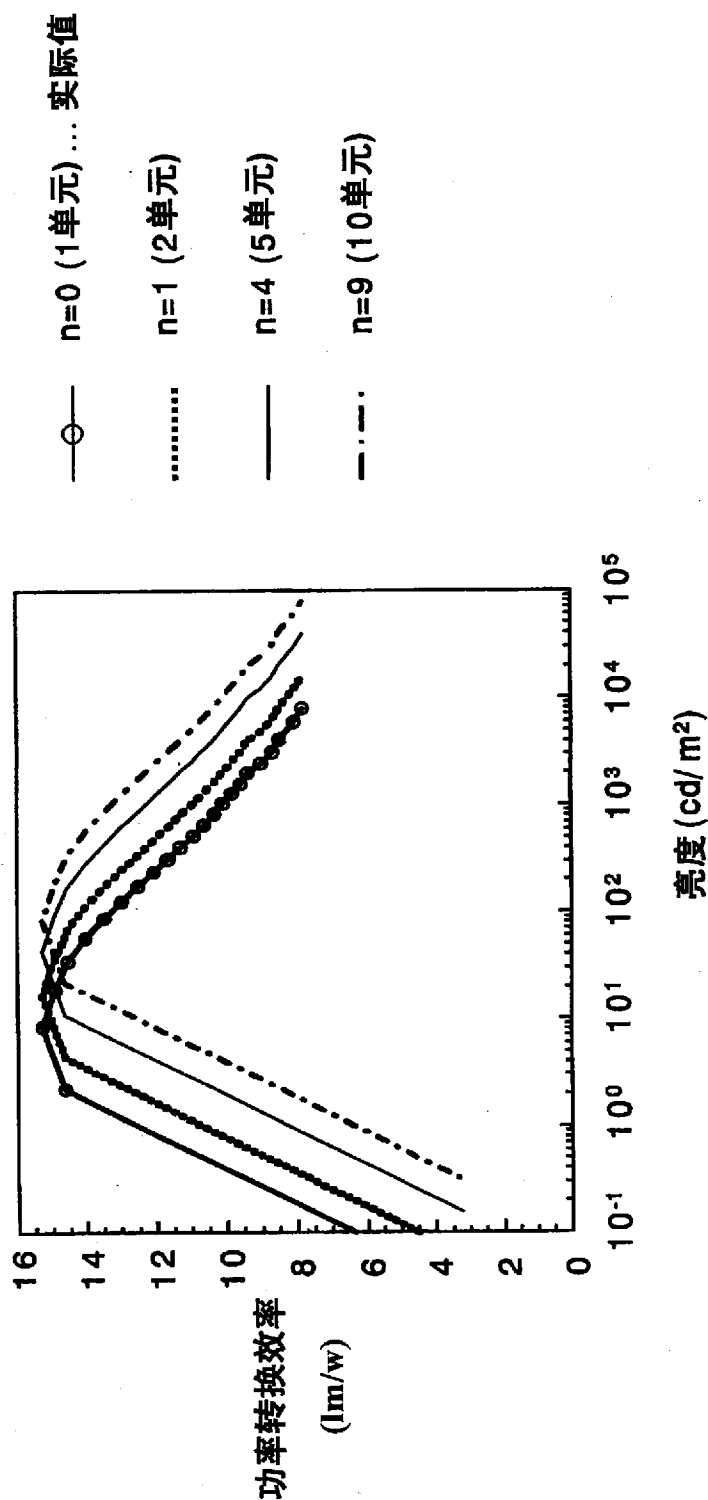


图 24



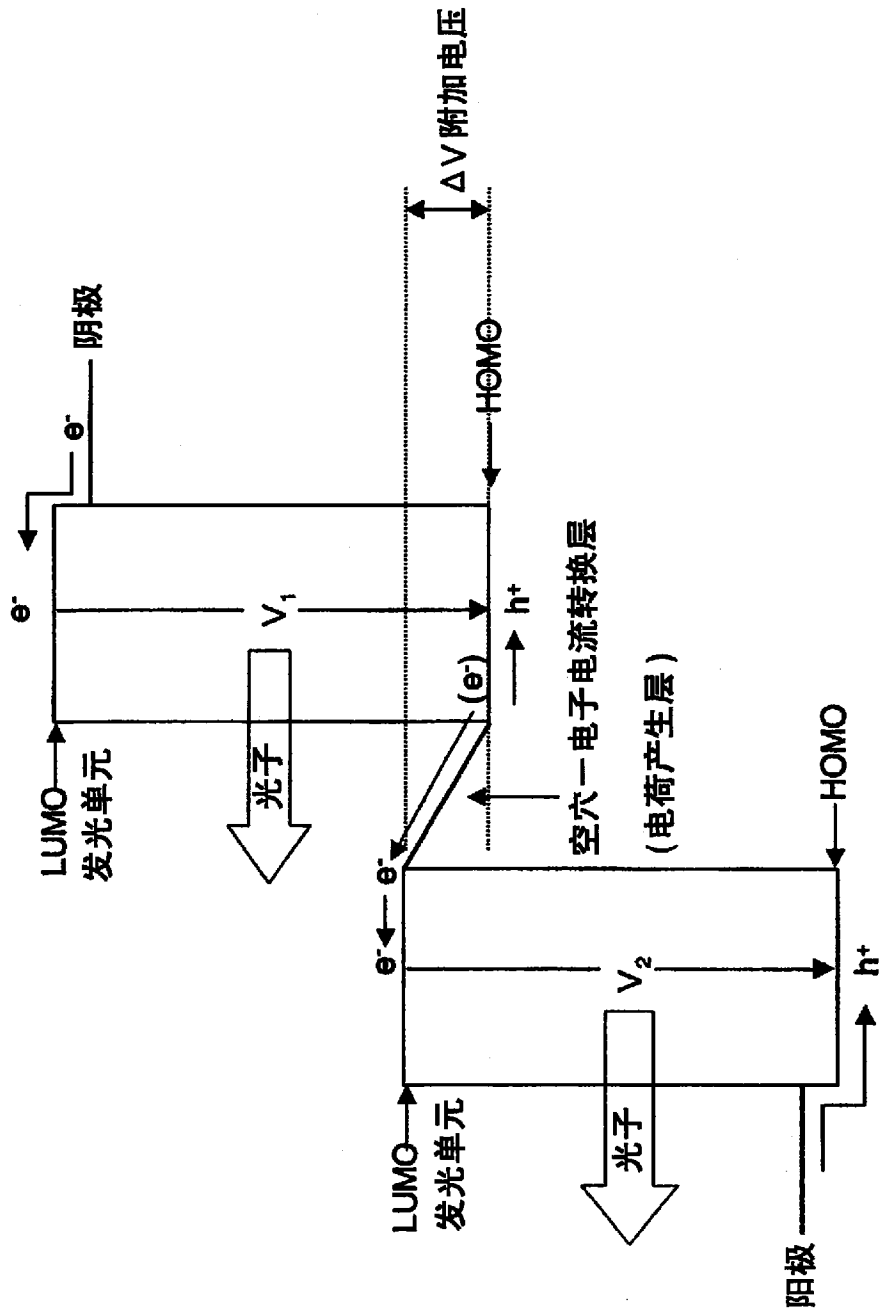


图 25

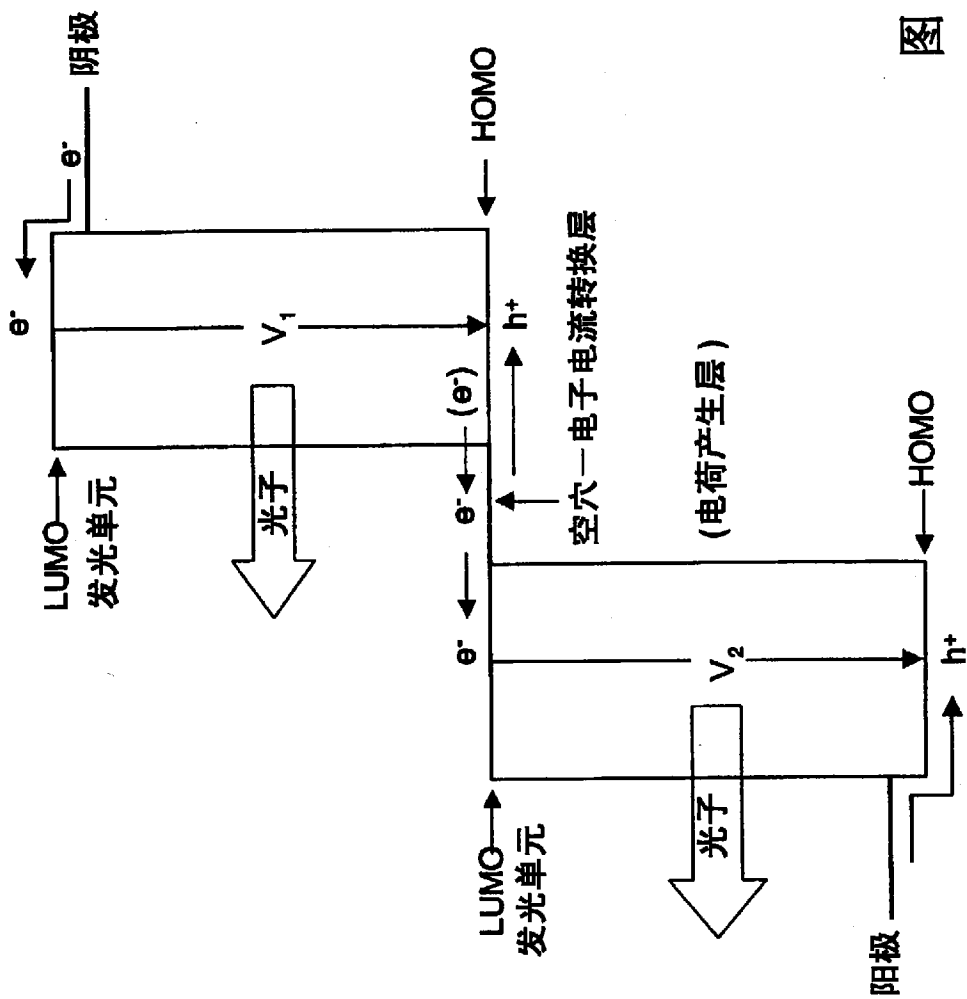


图 26